

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年7月5日 (05.07.2001)

PCT

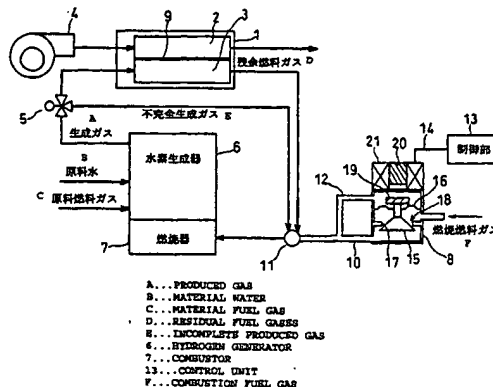
(10) 国際公開番号  
WO 01/48851 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/04, 8/10, C01B 3/32, 3/38 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/09363
- (22) 国際出願日: 2000年12月27日 (27.12.2000) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鶴岡邦弘 (UKAI, Kunihiro) [JP/JP]; 〒630-0213 奈良県生駒市東生駒2-207-97 Nara (JP). 富澤 猛 (TOMIZAWA, Takeshi) [JP/JP]; 〒630-0123 奈良県生駒市真弓南1丁目12-12 Nara (JP). 田口 清 (TAGUCHI, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒570-0008 大阪府守口市八雲北町2-26-3 松盛寮 Osaka (JP). 庄野敏之 (SHONO, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台7-26-6-1 Kyoto (JP). 北河浩一郎 (KITAGAWA, Koichiro) [JP/JP]; 〒571-0064 大阪府門真市御堂町25-3 松幸寮 Osaka (JP). 麻生智倫 (ASOU, Tomonori) [JP/JP]; 〒635-0831 奈良県北葛城郡広陵町馬見北9丁目5-21 Nara (JP). 尾関正高 (OZEKI, Masataka) [JP/JP]; 〒594-0071 大阪府和泉市府中町5-21-1-304 Osaka (JP). 宮内伸二 (MIYAUCHI, Shinji) [JP/JP]; 〒636-0311 奈良県磯城郡田原本町八尾607-3
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平11/373856 1999年12月28日 (28.12.1999) JP  
特願平11/373857 1999年12月28日 (28.12.1999) JP  
特願平11/373859 1999年12月28日 (28.12.1999) JP  
特願2000/5502 2000年1月14日 (14.01.2000) JP  
特願2000/139966 2000年5月12日 (12.05.2000) JP

[続葉有]

(54) Title: POWER GENERATION DEVICE AND OPERATION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 発電装置およびその運転方法



(57) Abstract: A power generation device including a hydrogen generator consisting of a reformer, transformer, purifier, gas flow passages connecting them together, and a produced gas exhaust port, and a polyelectrolyte fuel cell. The power generation device comprises the hydrogen generator (6), the polyelectrolyte fuel cell (1), a combustor (7) for heating at least the reformer, a flow rate controller (8) for controlling the supply amount of a combustion fuel, a communicating passage (10) between the combustor (7) and the flow rate controller (8), a merging unit (11) for merging residual fuel gases and an incomplete produced gas with a combustion fuel, and a connecting tube (12) for transmitting a pressure between the merging unit (11) and the flow rate controller (8) to the flow rate controller (8), wherein a combustion fuel supply amount is controlled by the above pressure, whereby a problem with a conventional power generation device is resolved that an incomplete produced gas conventionally exhausted to the outside, when the temperature of the hydrogen generator (6) is outside a preset temperature range such as at starting, is likely to ignite.

[続葉有]

WO 01/48851 A1



Nara (JP). 前西 晃 (MAENISHI, Akira) [JP/JP]; 〒565-0085 大阪府豊中市上新田1-28 K703 Osaka (JP). 吉田 豊 (YOSHIDA, Yutaka) [JP/JP]; 〒518-0746 三重県名張市梅が丘北1-308 Mie (JP).

(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、改質器、変成器、浄化器、それらを接続するガス流路、及び、生成ガス排出口からなる、水素生成器と高分子電解質型燃料電池を含む発電装置に関する。

従来の上記発電装置では、起動時など水素生成器6の温度が所定温度範囲にない場合には、不完全生成ガスとして外部に排出していたが、この不完全生成ガスが発火する可能性がある等の問題があった。

本発明は、上記発電装置に、上記水素生成器6と、高分子電解質型燃料電池1と、少なくとも上記改質器を加熱する燃焼器7と、燃焼燃料の供給量を制御する流量制御器8と、燃焼器7と流量制御器8との連通路10と、残余燃料ガスや不完全生成ガスを燃料燃料に合流させる合流部11とを具備させ、さらに、合流部11と流量制御器8の間の圧力を流量制御器8に伝達する導圧管12を具備させて、上記圧力で燃焼燃料供給量を制御することによって、上記の問題の解決を図った。

## 明 細 書

## 発電装置およびその運転方法

## 技術分野

本発明は、水素生成器および高分子電解質型燃料電池を含む発電装置に関する。より具体的には、本発明は、燃料電池の燃料極から排出される残余燃料ガスおよび／または水素生成器から排出される所望の組成を有しない不完全な生成ガスを、水素生成器を加熱するための燃焼燃料ガスの一部として利用する発電装置に関する。

## 背景技術

## (1) 発電装置について

従来の高分子電解質型燃料電池を用いた発電装置を、図3を用いて説明する。高分子電解質型燃料電池1においては、空気極2と燃料極3とが高分子電解質膜9（例えば、デュポン社製のナフィオン117）を挟んで配置されている。空気極2の上流側には空気を供給するファン4が接続されており、燃料極3の上流側には切替弁5を経て水素生成器6が接続されている。水素生成器6には燃焼器7が隣接して設けられており、燃焼器7で発生する熱で水素生成器6が加熱される。燃焼器7の上流側には燃焼燃料量制御弁8が設けられている。

天然ガスやメタノールなどの原料燃料、および水蒸気改質反応に必要な原料水が水素生成器6に供給され、燃焼器7に燃焼燃料量制御弁8を経由して燃焼燃料が供給されると、燃焼器7で発生する燃焼熱により水素生成器6の温度が所定の温度にまで上昇する。水素生成器6によって生成される水素ガスは、必ずしも純粋な水素ガスではなく、一酸化炭素

および二酸化炭素などの不純物ガスを含み得るため、水素リッチガスと表現されることもある。水素生成器 6 の温度が所定温度範囲にない場合に生成されるガス中には、CO などの被毒成分が多く含まれ、このガスは所望の組成を有しない不完全な水素リッチガスとして水素生成器 6 から排出される。この不完全な生成ガスは燃料極 3 に供給せずに切替弁 5 を経て外部に排出される。

また、水素生成器 6 の温度が所定の温度にまで上昇し、所望の組成の水素リッチガスが得られると、切替弁 5 を動作させてそれを燃料極 3 に供給する。そして、高分子電解質型燃料電池 1 が発電を開始する。燃料極 3 に供給された水素リッチガス中の水素の大部分が発電によって消費され、残余水素を含むガスが残余燃料ガスとして燃料極 3 から外部に排出される。

このように、従来の高分子電解質型燃料電池を用いた発電装置では、起動時などに水素生成器 6 の温度が所定の温度範囲にない場合には、生成されるガス中の水素以外の不純物ガスの割合が多く、これを燃料極用の燃料として利用することはできず、不完全生成ガスとして外部に排出している。そのため、何らかの着火源によってこの不完全生成ガスが発火する可能性があるという問題があった。

さらに、燃料極 3 から排出される残余燃料ガスには発電によって消費されなかった水素が含まれている。そのため、残余燃料ガスも何らかの着火源によって発火する可能性がある。また、残余燃料ガスが着火しなくても、水素生成器で生成された水素の一部が外部に排出されているため、発電装置の運転効率が低下するという問題があった。

そこで、本発明は、まず、上記従来技術の有する問題を解決し、水素を含むオフガスを外部にそのまま排出せず、不適切な着火の可能性が無く、運転効率の高い発電装置を提供することを目的とする（目的 1）。

一方、上記のような発電装置に用いられる水素生成器は、例えば天然ガス、L P G、ガソリン、ナフサ、灯油またはメタノールなどの炭化水素、水および空気を原料として、水素を生成する。これは、化石燃料に替わるエネルギー源の有力候補の一つとして水素が注目されているからである。

この水素を有効に利用するためには、水素パイプラインなどの社会的基盤の整備が必要である。その整備の一つの方法として、天然ガスなどの化石燃料およびアルコールなどの燃料に関して既に構築されている運送および搬送などの社会的基盤を利用し、水素が必要とされる場所で、前記燃料を改質して水素を発生させる方法が検討されている。例えば、中小規模でのオンサイト発電装置に関連して、燃料電池のための天然ガス（都市ガス）改質技術、および自動車の動力源用燃料電池のためのメタノール改質技術などが、様々な形で提案されている。

前記燃料を改質して水素を生成するためには、高温での触媒反応が用いられ、代表的には水蒸気改質法、および水蒸気改質と部分酸化とを併用したオートサーマル法などが利用される。

しかし、改質反応は高温で進行するため、得られる改質ガスには、水素だけでなく、反応平衡から副生成物として一酸化炭素（CO）および二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）が含まれる。そして、改質ガスを燃料電池で利用するとき、特に高分子電解質型燃料電池では、副生成物であるCOが燃料電池の電極を被毒して、その性能を著しく劣化させる。そのため、改質ガス中のCOおよびCO<sub>2</sub>の濃度は極力低下させておく必要がある。そのため、一般的には、改質反応器から下流側に、一酸化炭素と水をシフト反応させる変成反応器、および一酸化炭素酸化法またはメタン化法などを用いたCO浄化器を付加し、改質ガス中のCO濃度を数十ppmにまで低下させる。改質ガスのCO濃度は10%程度であるが、改質ガ

スが変成器を通過して得られる変成ガス中のCO濃度は1%前後まで低減される。さらに、変成ガスがCO浄化器を通過して得られる浄化ガスのCO濃度は数十ppmまで低減され、燃料電池に供給される。

ここで、改質反応、変成（シフト）反応およびCO浄化反応における具体的な触媒温度は、それぞれ650～750℃、200～350℃および100～200℃である。特に、浄化器の温度がその温度領域に達しないと、CO濃度を数十ppmまで低減することができず、得られる浄化ガスは燃料電池に供給できない。したがって、燃料電池の起動時間は、浄化器の触媒温度の立ち上がり時間で決定される。また、変成器に含まれる変成触媒の温度は、改質反応の終了後の廃熱で活性温度に達し、変成反応が開始される。また、CO浄化器に含まれる浄化触媒の温度は、変成反応の終了後の廃熱で活性温度に達し、変成反応が開始する。

しかし、運転操作方法によっては、改質器、変成器および浄化器内における反応の際に生じる凝縮水がガス流路内に溜まり、各触媒温度が所定の温度に発するまでの立ち上がり時間を遅らせることがある。例えば、水素生成器の運転開始後、短時間経過後に運転を停止したとき、変成器および浄化器の温度が十分に上昇しておらず、改質器からの改質ガスおよび変成器からの変成ガスの水分が凝縮し、凝縮水となって浄化器の下部にたまることがある。その状態で水素生成器を再び運転したとき、たまった凝縮水を蒸発させるために余分な熱が必要となるため、浄化触媒の温度を活性温度に上昇させるために長い時間が必要であるという問題がある。

そこで、本発明は、発電装置において用いられる水素生成器に関して、浄化器の触媒の温度が触媒活性温度に到達するまでの時間を短縮することを目的とする（目的2）。

つぎに、上述のように、水素生成器中の改質器、変成器および浄化器

には、それぞれの反応に対応した触媒が設けられる。それぞれの触媒で反応温度が相違するため、安定した水素の生成および供給を行うためには、それぞれの触媒の温度をそれぞれの活性温度にまで加熱する必要がある。原料燃料および各種ガスの流れにおける上流に位置する改質器の反応温度が最も高く、浄化器の反応温度が最も低い。そのため、従来の水蒸気改質法を用いた水素生成器では、改質器からの熱（例えば改質ガスの保有する熱）、または改質器に設けた燃焼器の余剰熱で、変成器および浄化器が順次加熱する場合がある。

したがって、改質器、変成器および浄化器の各温度が適切でない場合、水素生成が効果的に進行しない。例えば、水蒸気改質法では、原料燃料中の炭素原子が反応して二酸化炭素を生成するために必要な化学量論量の酸素原子が不足しないように、水を供給する。また、原料燃料と水が反応するためには、少なくとも水が水蒸気の状態で存在することが必要である。

しかし、改質器の温度が低い場合、水を供給しても改質反応が進行せず、水が水素生成器内に滞留する。また、改質器の温度を高くした後に原料燃料および水を供給した場合、加熱過程で熱により触媒が劣化し、触媒活性が低下する可能性がある。そのため、適切な温度に設定しつつ、原料燃料および水を供給する必要がある。また、改質器から下流側におけるガスの温度は、変成触媒の耐熱温度よりも高くなる。そのため、耐熱温度以上の温度のガスが流れる場合、触媒が劣化して触媒活性が失われないように、改質器から変成器までを積極的に冷却しなければならない。

また、浄化器で変成ガスの一酸化炭素濃度を十分に低減し、得られる浄化ガスを水素リッチガスとして供給することが水素生成器の目的である。しかし、毎回の水素生成器の起動時に一酸化炭素濃度を測定し、そ

の濃度に応じて水素供給開始時を判断することは煩雑である。そのため、発電装置における水素生成器が正常運転状態であることを検知するための簡便で正確な方法が望まれている（目的3）。

また、上述の改質触媒としては、具体的にはニッケルなどのベースメタルまたはルテニウムなどの貴金属が用いられ、変成触媒としては、銅系のベースメタルまたは白金などの貴金属が用いられる。また、CO除去（浄化）触媒としては、白金などの貴金属が用いられる。そして、それぞれの反応器（改質器、変成器または浄化器）で確実に反応を進行させるためには、上記触媒の温度を一定範囲内に厳密に制御する必要がある。

触媒の活性が十分な状態であれば、改質器および変成器における反応は平衡反応であり、得られるガスの組成は、一定の圧力状態の下ではほぼ温度の制御だけで一義的に決定できる。このことは、CO浄化器の反応が、平衡反応的な外乱要素を含む反応であることに起因する。したがって、水素生成器を、一定量の水素を発生させる定常状態、および水素の発生量が増加する過渡状態においても安定に運転し、副生物も含め一定の組成の生成ガスを得るためには、各反応器の温度を可及的に一定に保持することが最も重要である。特に、生成ガス発生量を変化させると各反応器の温度が変化し易く、その発生量を大きく変化させることが困難であるという問題がある。

そこで、本発明は、発電装置において、各反応器の温度検知箇所およびそれに対応する具体的な温度制御の方法を提案し、操作性および利便性に優れた水素生成器を提供することを目的とする（目的4）。

ところで、分散型発電装置として、燃料の燃焼エネルギーを利用し発電するガスタービンおよびエンジン、ならびに化学反応を利用する燃料電池が知られている。燃料電池は、物理的な動作部分がなく発電効率が



高いため、省エネルギーの観点から注目されている。燃料電池のほとんどは、水素を燃料として用いて発電する。しかし、現状は水素の社会的基盤が整備されていないため、炭化水素ガスまたはナフサなどの原料を改質して水素を生成し、この水素が供給されている。

例えば、リン酸型燃料電池は、都市ガスを水蒸気改質して水素を生成する水素生成器を用いてシステム化され、定置用発電装置として既に実用化されている。また、高分子電解質型燃料電池も、アルコールまたは都市ガスを改質する水素生成器とともにシステム化され、車載用および家庭用の発電装置への応用が進められている。

このような燃料電池は、発電量に応じて消費する水素の量が変化する。発電量が増えた場合、水素生成器から供給する水素量をこれに対応させて変化させる必要がある。しかし、急激に水素生成器の水素生成量を変化させると、水素生成器の中の温度バランスがくずれ、水素を安定的に生成できなくなる。このため、既に実用化されているリン酸型燃料電池発電装置は、発電量を変化させず、ほぼ定格発電出力で運転することで、この問題に対応している。

確かに、工場および集合住宅など、常に一定の電力消費がある場所で使用する場合であれば、その消費を想定して燃料電池を定格出力運転することは可能である。しかし、電力消費の変動が多い家庭および自動車などにおいては、その電力消費量に対応して燃料電池の発電量を敏速に変化させる必要がある。

そこで、本発明は、発電量を迅速に変化させることのできる発電装置を提供することも目的とする（目的5）。

## 発明の開示

本発明は、改質器、変成器、浄化器、前記改質器、変成器および浄化

器を接続するガス流路ならびに生成ガス排出口からなる水素生成器と、前記水素生成器からの生成ガスと酸化剤ガスを用いて発電を行う高分子電解質型燃料電池と、少なくとも前記改質器を加熱する燃焼器と、前記燃焼器への燃焼燃料の供給量を制御する流量制御器と、前記流量制御器と前記燃焼器を接続する連通路と、前記燃料電池の燃料極から排出される残余燃料ガスおよび／または前記水素生成器からの不完全な生成ガスを前記連通路において前記燃焼燃料に合流させる合流部とを具備し、

さらに、前記合流部と前記流量制御器の間の圧力を前記流量制御器に伝達する導圧管を具備し、前記流量制御器が前記圧力に基づいて燃焼燃料の供給量を制御することを特徴とする発電装置を提供する。

前記発電装置においては、前記流量制御器が、前記合流部と前記流量制御器の間の圧力によって可動する弁を有するのが有効である。

また、前記合流部と導圧管との間に開閉弁を設けるのが好ましい。

また、前記水素生成器が凝縮水用排水口を具備するのが有効である。

また、前記水素生成器が、前記改質器、変成器、浄化器、ガス流路および生成ガス排出口よりなる群から選択される少なくとも１種に凝縮水用排水口を具備するのが有効である。

また、前記凝縮水用排水口が開閉弁を具備するのが有効である。

さらに、本発明は、改質器、変成器、浄化器、前記改質器、変成器および浄化器を接続するガス流路ならびに生成ガス排出口からなる水素生成器と、前記水素生成器からの生成ガスと酸化剤ガスを用いて発電を行う高分子電解質型燃料電池と、少なくとも前記改質器を加熱する燃焼器と、前記燃焼器への燃焼燃料の供給量を制御する流量制御器と、前記流量制御器と前記燃焼器を接続する連通路と、前記燃料電池の燃料極から排出される残余燃料ガスおよび／または前記水素生成器からの不完全な生成ガスを前記連通路において前記燃焼燃料に合流させる合流部とを具

備する発電装置の運転方法であって、

前記燃焼器を作動させた後、前記改質器と変成器の間のガス流路の温度があらかじめ定めた下限値 1 に到達した時に、前記改質器に原料燃料および水を供給することを特徴とする発電装置の運転方法をも提供する。

ここで、前記下限値 1 は 100～400℃であるのが有効である。

また、前記改質器と変成器の間のガス流路の温度があらかじめ定めた上限値を超えないように、前記改質器と変成器との間に水を供給するのが有効であり、前記上限値は 250～500℃であるのが有効である。

また、前記浄化器の下流の温度があらかじめ定めた下限値 2 以上のときに、発電装置が正常な運転状態にあると判断するのが有効であり、前記下限値 2 は 100～500℃であるのが有効である。

また、前記燃焼器による加熱によって前記改質器の温度を制御し、冷却することによって前記変成器および前記浄化器の温度を制御するのが有効である。

また、前記燃料電池の発電量の増減に対応して、前記水素生成器から前記燃料電池に供給する生成ガスの量を増減させた後、前記改質器に供給する原料燃料と水の量を増減させるのが有効である。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施の形態である高分子電解質型燃料電池を用いた発電装置の概略構成図である。

図 2 は、本発明の別の実施の形態である高分子電解質型燃料電池を用いた発電装置の概略構成図である。

図 3 は、従来の高分子電解質型燃料電池を用いた発電装置の概略構成図である。

図 4 は、本発明の発電装置において用いる水素生成器の構成図である。

図 5 は、本発明の発電装置において用いる別の水素生成器の概略構成図である。

図 6 は、本発明の発電装置において用いるさらに別の水素生成器の概略構成図である。

図 7 は、本発明の発電装置において用いるさらに別の水素生成器の概略構成図である。

図 8 は、本発明の発電装置において用いるさらに別の水素生成器の概略構成図である。

図 9 は、本発明の発電装置において用いるさらに別の水素生成器の概略構成図である。

図 10 は、本発明の発電装置において用いるさらに別の水素生成器の概略構成図である。

図 11 は、本発明の発電装置において用いるさらに別の水素生成器の概略構成図である。

図 12 は、本発明の一実施の形態である発電装置の概略構成図である。

図 13 は、本発明の発電装置における改質器の要部を示す概略縦断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、改質器、変成器、浄化器、前記改質器、変成器および浄化器を接続するガス流路ならびに生成ガス排出口からなり、原料燃料と水から水素リッチガスを生成する水素生成器と、前記水素生成器からの水素リッチガス（生成ガス）と酸化剤ガスを用いて発電を行う高分子電解質型燃料電池と、少なくとも前記改質器を加熱する燃焼器と、前記燃焼器への燃焼燃料の供給量を制御する流量制御器と、前記流量制御器と前記燃焼器を接続する連通路と、前記燃料電池の燃料極から排出される残

余燃料ガスおよび／または前記水素生成器からの不完全な生成ガスを前記連通路において前記燃焼燃料に合流させる合流部とを具備し、

さらに、前記合流部と前記流量制御器の間の圧力を前記流量制御器に伝達する導圧管を具備し、前記流量制御器が前記圧力に基づいて燃焼燃料の供給量を制御することを特徴とする発電装置に関する。

このような流量制御器を設けることにより、少なくとも燃料極から排出された残余燃料ガス（残余生成ガス）または水素生成器で生成される不完全な組成の水素リッチガス（不完全生成ガス）（以下、単に「オフガス」ともいう。）が、前記連通路に設けられた合流部から燃焼燃料と混合され、燃焼器に供給される。

なかでも、図 1 に示すように、流量制御器 8 が、前記合流部と前記流量制御器の間の圧力によって可動する弁機構を有するのが有効である。図 1 は、本発明の一実施の形態である高分子電解質型燃料電池を用いた発電装置の概略構成図である。図 1 に示すような弁体 15 を具備する流量制御器 8 を用いれば、オフガスの混入によって合流部 11 から下流側におけるガス流量が増加して流路抵抗が大きくなる。そして、弁体 15 から下流側における燃焼燃料ガスの圧力が上昇し、弁体 15 の開度が減少する。これにより、弁体 15 と開口部 17 との間の間隙 18 を経て弁体 15 を通過する燃焼燃料ガス量が少なくなる。しかし、導圧管 12 によって合流部 11 と流量制御器 8 との間の圧力が弁体 15 の上側に伝達されるため、前記圧力の上昇が弁体 15 の開度を減少させ、燃焼燃料ガス量を一定に維持することができる。

逆に、オフガスの量が減少した場合には、流量制御器 8 と合流部 11 と間の圧力が低下するため、弁体 15 の開度が増加し、間隙 18 を通過する燃焼燃料ガス量が多くなる。しかし、導圧管 12 によって流量制御器 8 と合流部 11 との間の圧力が弁体 15 の上側に解放されているため、

圧力低下が弁体 15 の開度を小さくするように作用し、燃焼燃料ガス量を一定に維持することができる。

つまり、合流部 11 に混入されるオフガスの量が増加または減少しても、本発明によれば、燃焼燃料ガス量を所定量に保持でき、燃焼器 7 の燃焼状態を安定に維持することができる。そのため、オフガスを外部に排出することなく燃焼器 7 に供給することができる。水素を含んで可燃性を有するオフガスが外部に排出されないので、発火の可能性を無くすることができる。さらに、オフガスを有効利用することにより、燃料電池を用いた発電装置の運転効率を向上させることができる。

オフガスは水蒸気を多く含んでいる。そのため、図 2 に示すような開閉弁 30 を設けない場合、発電装置、特に水素生成器 6 の運転を停止して燃焼燃料ガスの供給を停止すると、水素生成器 6 のガス流路内のオフガスが導圧管 12 および流量制御器 8 に拡散し、これらの温度が低下するとともに、オフガスに含まれる水蒸気が結露してしまう。結露水は導圧管 12 および流量制御器 8 に溜まるので、運転再開時に燃焼燃料ガスの流れに脈動が生じ、燃焼器 7 の燃焼状態が著しく不安定となるという新たな問題が生じる。

そこで、図 2 に示すように、合流部 11 と導圧管 12 との間に開閉弁 30 を設けてもよい。運転停止時に開閉弁 30 を閉止し、合流部 11 を導圧管 12 および流量制御器 8 から遮断することができる。開閉弁 30 によって運転停止時に合流部 11 と導圧管 12 および流量制御器 8 とを遮断すると、導圧管 12 および流量制御器 8 へのオフガスの拡散を防ぐことができ、かつ結露水が生じることを防止することができる。加えて、運転の停止と再開を繰り返しても燃焼器 7 の燃焼状態を安定に維持することができる。

以下に、図面を参照しながら、本発明の実施の形態をより具体的に説

明する。

### 実施の形態 1

図 1 は、本発明の一実施の形態である高分子電解質型燃料電池を用いた発電装置の概略構成図である。図 1 において、図 3 で示した従来の高分子電解質型燃料電池を用いた発電装置と同じ機能を有する構成要素は、同一符号で示している。これらの構成要素の機能は、図 3 に示した構成要素と同じである。

燃焼器 7 の上流側には、弁機構を備えた燃焼燃料ガス用流量制御器 8 が設けられている。流量制御器 8 と燃焼器 7 は連通路 10 で接続されている。連通路 10 には合流部 11 が設けられ、合流部 11 には燃料極 3 から排出される残余燃料ガスおよび／または水素生成器 6 からの不完全生成ガスが混入される。

合流部 11 から上流側には導圧管 12 が設けられている。制御部 13 と流量制御器 8 とは信号線 14 で接続されている。流量制御器 8 の内部には逆ロート形状の弁体 15 がダイヤフラム 16 によって保持されており、開口部 17 と弁体 15 によって構成される隙間 18 が燃焼燃料ガス用の流路となる。弁体 15 の上部にはマグネット 19 が固定され、マグネット 19 の上方には空間を隔てて鉄心 20 およびコイル 21 が設けられている。ダイヤフラム 16 の上部側の空間は、導圧管 12 によって流量制御器 8 の下流側に連通している。

つぎに、図 1 に示す発電装置の動作および作用について説明する。制御部 13 から信号線 14 を経て制御電流がコイル 21 に供給され、鉄心 20 にマグネット 19 と反発する磁力が生じ、マグネット 19 が所定の力で下方に押し下げられる。弁体 15 と開口部 17 との間に燃焼燃料ガス流量を規定する隙間 18 が形成される。燃焼燃料ガスは、流量制御器

8の燃焼燃料ガス入り口（図示せず。）から流入し、隙間18を経て燃焼燃料ガス出口（図示せず。）に連通した連通路10から合流部11を経て燃焼器7に供給される。

一方、オフガスは、連通路10に設けられた合流部11から燃焼燃料ガスに混入されて燃焼器7に供給される。オフガスの混入によって、合流部11の下流側のガス流量が増加するので、流路抵抗が大きくなり流量制御器8の下流側の圧力が上昇し、弁体15が上方に押し上げられる。これにより、隙間18が小さくなるので、燃焼燃料ガスの流量が減少する。しかし、導圧管12によって流量制御器8の下流側の圧力上昇が、ダイヤフラム16の上部空間に伝達されるので、ダイヤフラム16が下方に歪み、弁体15が下方に移動する。そして、隙間18が大きくなり、燃焼燃料ガスの流量が減少することを抑制することができ、燃焼燃料ガスの流量を一定に維持することができる。

逆に、オフガスの量が減少した場合、燃焼量制御部8の下流側の圧力が低下するが、導圧管12によって流量制御器8の下流側の圧力低下がダイヤフラム16の上部空間に伝達される。そして、隙間18が小さくなるので、燃焼燃料ガスの流量を一定に維持することができる。

このように、合流部11に混入されるガス量が増加または減少しても燃焼燃料ガスの流量を一定に保持でき、燃焼器7での燃焼状態を安定に維持することができる。そのため、オフガスを外部に排出することなく燃焼器7に供給することができる。オフガスが外部に排出されないため、水素を含んだ可燃性のガスが発火する可能性をなくすことができ、発電装置の運転効率を向上させることができる。

## 実施の形態2

図2は、本発明の別の実施の形態である高分子電解質型燃料電池を用



いた発電装置の概略構成図である。実施の形態 1 と異なる点は合流部 1 1 と導圧管 1 2 との間に開閉弁 3 0 を設けた点である。なお、実施の形態 1 と同じ符号で示した構成要素は、同じ構成および機能を有する。

つぎに、動作および作用について説明する。運転停止時には開閉弁 3 0 を閉止し、合流部 1 1 を導圧管 1 2 および流量制御器 8 から遮断する。オフガスは水蒸気を多く含んでいる、そのため、通常に運転を停止したり、何らかの原因で運転を停止して燃焼燃料ガスの供給が停止すると、オフガスが導圧管 1 2 および流量制御器 8 の内部のダイヤフラム 1 6 などに拡散し、温度が低下するとともに水蒸気が結露してしまう。結露水は導圧管 1 2 およびダイヤフラム 1 6 などに溜まるため、コイル 2 1 に供給される制御電流が一定であっても、隙間 1 8 が変動してしまう。そのため、運転再開時に燃焼燃料ガスの流れが脈動などの不安定な流れとなり、燃焼器 7 の燃焼状態が著しく不安定となる。

しかし、開閉弁 3 0 を閉止することによって運転停止時に合流部 1 1 を導圧管 1 2 および流量制御器 8 から遮断することができるので、導圧管 1 2 および流量制御器 8 へのオフガスの拡散をなくことができ、結露水が生じることも防止できる。そして、運転の停止と再開を繰り返しても燃焼器 7 の燃焼状態を安定に維持することができる。

また、上記発電装置においては、前記水素生成器が凝縮水用排水口を具備するのが有効である。

また、前記変成器および浄化器がそれぞれ冷却器および温度検知器を具備することが有効である。

さらに、前記変成器および浄化器の少なくとも一方が他段構造を有しており、各段ごとに冷却器および温度検知器を具備するのが有効である。

したがって、本発明は、原料燃料供給器と、水供給器と、空気供給器

と、原料燃料と水とを反応させる改質触媒を具備する改質器と、一酸化炭素と水とを反応させる変成触媒を具備する変成器と、一酸化炭素を酸化する浄化触媒を具備する浄化器と、前記浄化器から得られる生成ガス（水素リッチガス）を排出する生成ガス排出口と、前記原料燃料供給器、前記改質器、前記変成器、前記浄化器および前記生成ガス排出口を連通するガス流路とを構成要素とする水素生成器であって、前記改質器、前記変成器、前記浄化器、前記生成ガス排出口および前記ガス流路の少なくとも一カ所に凝縮水排出口を設けた水素生成器にも関する。

この水素生成器においては、凝縮水排出口に開閉弁を設けるのが有効である。

この水素生成器を運転する場合には、起動時の一定時間、凝縮水排出口の開閉弁の開動作を行うことが望ましい。

また、起動前に、不活性ガス注入によるパージ運転始動と凝縮水排出口の開閉弁の開動作とを同期させることが有効である。

さらに、本発明の発電装置においては、前記高分子電解質型燃料電池が排出される排ガス（残余燃料ガスを含む。）から水を回収する水回収部を設け、前記水素生成器に設けた凝縮水排出口から排出される排出水を前記水回収部に導入するのが有効である。これにより、燃料電池からの排出水を外部に垂れ流すことなく回収することができる。このとき、水回収部よりも上流側に水素生成器の凝縮水排出口を設ければ、重力で水の流れが生じ、水回収部への水の回収を容易にすることができる。

### 実施の形態 3

ここで、凝縮水排出口を用いた本発明の実施の形態 3 を、図 4 を参照しながら説明する。

図 4 は、本発明の発電装置において用いることのできる水素生成器の

概略構成図である。改質器 4 1 には、改質触媒であるルテニウムを担持したアルミナが充填された改質触媒層 4 1 a が設けられ、変成器 4 2 には、変成触媒である白金を担持した  $\text{CeO}_2$  が充填された変成触媒層 4 2 a が設けられている。また、CO 浄化器 4 3 には、CO 浄化触媒である白金-ルテニウムの混合物を担持したアルミナが充填された浄化触媒層 4 3 a が設けられている。触媒を担持する担体の形状としては、例えば粒状、ペレット状およびハニカム状などがあげられる。これらの担体を構成する材料は、例えばセラミックおよび耐熱性金属などから適宜選択できる。

原料燃料供給器 4 4 は、例えば天然ガス（都市ガス）もしくは L P G などの気体状炭化水素燃料、またはガソリン、灯油もしくはメタノールなどの液体状炭化水素系燃料を、改質器 4 1 に供給する。

また、この水素生成器は、水供給器 4 5、水蒸気発生器 4 6、改質器 4 1 への水蒸気供給器 4 7、および変成器 4 2 への水蒸気供給器 4 8 を具備する。加熱器（燃焼器）4 9 は、改質触媒層 4 1 a と水蒸気発生器 4 6 を加熱する。パージガス供給器 5 0 は、水素生成器の起動前に水素生成器のガス流路内に存在する可燃性ガスのパージを行う。さらに、浄化器 4 3 への浄化用空気供給器 5 1、浄化器 4 3 の下部に設けられた凝縮水排出口 5 2、および生成ガス出口 5 3 が設けられている。

図 4 に示す水素生成器の起動時の動作を以下に説明する。加熱器 4 9 により、改質器 4 1 と水蒸気発生器 4 6 を加熱する。改質器 4 1 を所定の温度にまで加熱した後、原料燃料供給器 4 4 から原料燃料を改質器 4 1 へ供給し始め、水供給器 4 5 から水を水蒸気発生器 4 6 へ供給し始める。水蒸気発生器 4 6 で発生した水蒸気の一部は水蒸気供給器 4 7 へ供給され、残りは水蒸気供給器 4 8 へ供給される。水蒸気供給器 4 7 より改質器 4 1 へ供給された水蒸気と原料燃料供給器 4 4 から供給された

原料燃料とが混合され、この混合物が改質触媒層 4 1 a に達して改質反応が開始される。なお、水蒸気を改質触媒層 4 1 a 内に充満させた後に、原料燃料を供給して改質反応を開始してもよい。

得られる改質ガスは、水蒸気供給器 4 8 より供給された水蒸気と混合され、変成器 4 2 に送られて変成反応に供される。変成器 4 2 で得られる変成ガスは、ついで浄化用空気供給器 5 1 より供給された空気と混合され、浄化器 4 3 に送られて浄化される。そして、最終的に得られる生成ガスは水素リッチガスとして、生成ガス排出口 5 3 より排出される。

例えば運転開始後短時間で運転を停止したときは、変成器 4 2 および浄化器 4 3 の温度が十分に上昇していないので、改質ガスおよび変成ガス中の水分が凝縮し、凝縮水となって例えば浄化器 4 3 の下部にたまる。この状態で再運転すると、たまった凝縮水を蒸発させるために熱が必要となるため、浄化触媒を活性温度にまで昇温させる時間が長くなる。本実施の形態のように、凝縮水排出口 5 2 を設ければ凝縮水を排出させることができる。

#### 実施の形態 4

本発明の実施の形態 4 を、図 5 を参照しながら説明する。

図 5 に、本発明の発電装置において用いることのできる別の水素生成器の概略構成図を示す。本実施の形態では、実施の形態 3 における水素生成器における凝縮水排出口 5 2 に開閉弁 5 2 a を設け、開閉動作を容易に行える構成としたものである。

#### 実施の形態 5

本発明の実施の形態 5 は、上記実施の形態 4 において、運転開始時および再運転開始時の一定時間、開閉弁 5 2 a の開動作を行う水素生成器

の運転方法に関する。一定時間を規定する方法としては、開動作開始からの時間を測定して規定する方法、および凝縮水排出口 5 2 近傍部の凝縮水有無の判断をするのに適当な位置の温度情報に基づいて規定する方法とがある。これにより、凝縮水がなくなったにもかかわらず開閉弁 5 2 a が開き放しになり水素生成器内で生成途中の水素リッチガスが排出してしまうことを防ぐことができる。

#### 実施の形態 6

本発明の実施の形態 6 は、発電装置におけるさらなる水素生成器の運転方法に関する。

例えば、上記実施の形態 5 における水素生成器において、起動前に、不活性ガス注入によるパージ運転始動と凝縮水排出口 5 2 の開閉弁 5 2 a の開動作とを同期させる。すなわち、パージ運転開始とともに開閉弁 5 2 a を開き、パージ運転終了とともに開閉弁 5 2 a を閉じる。これにより、運転開始および再運転開始前に確実に、パージ運転による高圧力で経路内の凝縮水を凝縮水排出口 5 2 へ押し出し排出することができる。

#### 実施の形態 7

つぎに、本発明の発電装置において用いることのできる水素生成器のさらに別の実施の形態の概略構成図を図 6 に示す。

図 6 に示す水素生成器は、高分子電解質型燃料電池 5 4、酸化剤ガス供給器 5 5、凝縮水回収タンク 5 6 および凝縮器 5 7 を具備する。加熱器 4 9 により、改質器 4 1 と水蒸気発生器 4 6 を加熱する。改質器 4 1 を所定の温度にまで加熱した後、原料燃料供給器 4 4 から原料燃料を改質器 4 1 へ供給し始め、水供給器 4 5 から水を水蒸気発生器 4 6 へ供給

し始める。水蒸気発生器 4 6 で発生した水蒸気の一部は水蒸気供給器 4 7 へ供給され、残りは水蒸気供給器 4 8 へ供給される。水蒸気供給器 4 7 より改質器 4 1 へ供給された水蒸気と原料燃料供給器 4 4 から供給された原料燃料とが混合され、この混合物は改質触媒層 4 1 a へ達して改質反応に供される。得られる改質ガスは水蒸気供給器 4 8 より供給された水蒸気と混合され、この混合物は変成器 4 2 において変成反応に供される。

得られる変成ガスは、浄化用空気供給器 5 1 より供給された空気と混合され、この混合物は浄化器 4 3 へ達し浄化される。そして、得られる生成ガスは、水素リッチガスとして、生成ガス排出口 5 3 より排出される。

生成ガスと酸化剤ガス供給器 5 5 より供給された酸化剤ガスとを用いて、高分子電解質型燃料電池 5 4 で発電が行われ、高分子電解質型燃料電池 5 4 から排出されるガスの水分は凝縮器 5 7 によって凝縮され、凝縮水回収器（タンク） 5 6 に回収される。

この構成において、凝縮水排出口 5 2 から排出される凝縮水を凝縮水回収器 5 6 に導入する。これにより、排出水を外部に垂れ流すことなく回収することができる。このとき、凝縮水回収器 5 6 よりも凝縮水排出口 5 2 のほうが上部になる構成とする。これにより、重力で水の流れが生じ、凝縮水の回収がしやすくなる。

また、本発明の発電装置において用いることのできる水素生成器においては、前記変成器および浄化器がそれぞれ冷却器および温度検知器を具備するのが好ましい。

さらに、前記変成器および浄化器の少なくとも一方が他段構造を有しており、各段ごとに冷却器および温度検知器を具備するのが好ましい。

すなわち、本発明は、少なくとも炭素原子を含有する燃料と水蒸気と

を改質反応させる改質器と、前記改質器に設けた改質温度検知器と、前記改質温度検知器よりも反応物流れ方向における上流側に設けられ、前記改質器を加熱する加熱器と、前記改質器の改質反応で副生された一酸化炭素（CO）濃度を低減するためのCO低減器と、前記CO低減器の温度を検知するCO低減温度検知器と、前記CO低減温度検知器よりも反応物流れ方向における上流側に設けられ、前記CO低減器を冷却するCO低減冷却器とを具備する水素生成器に関する。

この水素生成器においては、前記改質温度検知器の検知温度に基づき、前記加熱部の加熱量を増減して前記改質器の温度を制御し、前記CO低減温度検知器の検知温度に基づき、前記CO低減冷却器の冷却量を増減して前記CO低減器の温度を制御するのが有効である。

また、本発明における水素生成器においては、前記CO低減器が少なくともCO変成器とCO除去器（浄化器）とからなり、前記CO変成器にCO変成冷却器とCO変成温度検知器を設け、前記CO除去器にCO除去冷却器とCO除去温度検知器を設けるのが好ましい。この場合、前記CO低減温度検知器は、前記CO変成温度検知器およびCO除去温度検知器の両方を意味する。

さらに、前記CO変成器を多段に構成し、各段毎に前記CO変成冷却器と前記CO変成温度検知器とを設けること、および／または前記CO除去器を多段に構成し、各段毎に前記CO除去冷却器と前記CO除去温度検知器とを設けることが好ましい。

前記CO除去器は、COの選択酸化反応またはCOのメタン化反応を利用するのが有効である。

また、前記改質温度検知器を、前記改質器の出口部またはその近傍に設けるとともに、前記CO低減温度検知器を、前記CO低減器の出口部またはその近傍に設けること、または前記CO変成温度検知器および前

記CO除去温度検知器を前記CO変成器および前記CO除去器の出口部またはそれらの近傍に設けるのが有効である。

また、前記CO低減冷却器の入口部もしくはその近傍に設け、または前記CO変成冷却器および前記CO除去冷却器を前記CO変成器および前記CO除去器の入口部またはそれら近傍に設けるのが有効である。

また、前記CO低減冷却器、または前記CO変成冷却器および前記CO除去冷却器で回収した熱を少なくとも改質器を含む装置内に流入する流体に伝熱させるのが有効である。

## 実施の形態 8

図7は、本発明の発電装置において用いることのできる水素生成器のさらに別の水素生成器の概略構成図である。この水素生成器は、水蒸気改質反応を利用し、原料燃料と水蒸気を反応させて水素を発生させる。改質器61の内部には改質触媒が充填されており、変成器62には変成触媒が充填されている。また、CO除去器63にはCO除去触媒が充填されている。

変成器62およびCO除去器63がCO低減器64を構成している。水蒸気供給器65は水蒸気改質の原料である水蒸気を供給し、水蒸気供給路73を介して改質器61へ水蒸気を供給する。燃料供給器66は燃料を供給し、燃料の一部が燃焼燃料として加熱用燃料供給路75を介して加熱器67に送られ、他の一部が原料燃料として改質用燃料供給路74を介して改質器61へと送られる。加熱器67では加熱用燃料供給路75を介して燃料供給器66から送られてきた燃焼燃料を燃焼させ、燃焼熱によって改質器61を加熱する。

ガスの流れ方向において、改質器61の下流側の出口の近傍には改質温度検知器68が設けられ、変成器62の下流側の出口の近傍には変成



温度検知器 6 9 が設けられている。また、CO 除去器 6 3 の下流側の出口の近傍にはCO 除去温度検知器 7 0 が設けられている。これらの温度検知器は、それぞれの反応器で反応した後のガスの温度を検知する。

また、この水素生成器は、変成器 6 2 の上流側に設けた変成冷却器 7 1、CO 除去器 6 3 の上流側に設けたCO 除去冷却器 7 2 を具備する。

改質器 6 1、変成器 6 2、CO 除去器 6 3 にはそれぞれ触媒が設置されている。ここでは、それぞれの部位に触媒種として貴金属系触媒を用いる場合を説明するが、用途および目的などによってベースメタル系触媒を選択してもよい。また、触媒を担持する担体の形状としては、例えば粒状、ペレット状およびハニカム状などがあげられ、担体を構成する材料はセラミックおよび耐熱性金属などから適宜選択できる。ここではセラミック製ハニカム状担体にウォッシュコート層を形成して、その上に貴金属を担持させた場合を説明する。貴金属は、例えば白金、ロジウム、パラジウムおよびイリジウムなどから適宜選択可能である。ここではすべての部位に白金を主体とした触媒を用いた。

燃料としては、例えば天然ガス（都市ガス）もしくはLPGなどの気体状炭化水素燃料またはガソリン、灯油もしくはメタノールなどの液体状炭化水素系燃料が用いられる。ただし、液体状燃料を用いるときには、燃料を気化させる装置が必要となるが、気化熱としては、改質器出口ガスの顕熱、および燃料電池のテールガス中の水素などの未燃ガスを燃焼させた燃焼熱などの、システム内の廃熱を用いることができる。これらを利用すると、装置全体として効率的な運転が可能となる。

また、メタノールを燃料に用いたときのCO低減器 6 4 はCO 除去器 6 3 だけで対応可能であり、変成器 6 2 は省略できる。もう一方の原料である水は水蒸気の状態にして水蒸気供給器 6 5 から改質器 6 1 へ供給されるが、気化熱が別途必要であり、上記に示した液体燃料を気化させ

る方法を用いるのが効率的である。ここでは改質器の出口におけるガスの顕熱を用いているが、図中その構成は省略している。

図 7 における矢印は、原料物質、反応物質および生成物質などのガスの流れる方向を示している。改質温度検知器 68、変成温度検知器 69 および CO 除去温度検知器 70 としては、熱電対のほか、サーミスタなどを用いることも可能である。

図 7 に示す実施の形態においては、水蒸気改質によって水素を生成する。以下に、それぞれの反応器での温度制御方法について説明する。改質器 61 で進行する水蒸気改質反応は吸熱反応であるので、必要な吸熱反応分の熱は加熱器 67 の燃焼熱で補う。炭化水素系燃料を用いた場合、改質温度は 650～750℃の範囲が適切であるが、改質器 61 の構成および燃料と水蒸気との混合割合などの条件によって幾分最適値は変化する。

通常、上記温度範囲の中で最適温度に対して±20℃程度の範囲内に制御することが望ましい。ここでは、改質温度検知器 68 の検知温度に応じて加熱器 67 の燃焼量を増減させ、改質器 61 の温度を一定に制御する。改質反応の吸熱量は大きいため、加熱量の増減による改質器 61 の温度は比較的敏感に反応して変化する。このとき、改質反応自体が可逆反応であるので改質反応後の生成ガスの組成は出口付近の温度による平衡でほぼ一義的に決定される。したがって、出口付近の温度が反応を制御する観点から重要であり、その温度を基に加熱量を制御することで、改質器 61 の性能を最適に保つことが可能となる。

つぎに変成器 62 について説明する。変成器 62 の最適温度は、用いる触媒の種類によって異なるが、ここでの反応も基本的には改質器 61 と同様に可逆反応である。したがって、改質器 61 の場合と同様に、温度の制御が極めて重要であり、制御温度の平衡によって排出される変成

ガスの組成がほぼ決定されることになる。一般に、反応温度は200～300℃程度に制御される。

ただし、改質器61の場合と異なり、変成反応は発熱反応である。したがって、ガスの流れ方向の下流側に行くにしたがって反応が進行し、反応物の温度が上昇することになる。変成器62の温度を一定に保つため、変成器62の途中部分を冷却することも可能であるが、条件によっては反応位置がずれることがあるため、適切な冷却は困難となる。

これに対し、本実施の形態においては、変成温度検知器69によって下流側の温度を検知することで変成器62全体の温度状態が把握できるため、その温度を基準として適切な冷却量を把握することが可能となる。このとき、変成冷却器71を上流側に設けておけば、変成器62の入口部を冷却することができ、変成器62全体を通して最も温度が高い位置は下流側となる。そのため、反応平衡をその温度以下に設定することができ、特に目的とする組成、特にCO濃度を有する生成ガスを得ることが可能となる。

つぎにCO除去器63について説明する。CO除去器63で用いることのできる反応としては、選択酸化法またはメタン化反応法が知られている。選択酸化反応法では、触媒の前で変成ガスに少量の空気を混入させ、COを選択的に酸化してその濃度を減じる。メタン化反応法においては、COを水素と反応させてその濃度を減じる。本実施の形態では、選択酸化反応法を用いているが、図7中において空気の導入口は省略している。

これらの反応は、どちらも発熱反応であるため、CO除去器の温度分布は、変成器62のときと同様に、入口側の温度に比べて出口側の温度の方が高い。一般に、反応温度は100～200℃程度の間で操作されるが、使用する触媒および操作方法などの条件によって最適温度範囲は

多少異なる。しかし、いずれにしても、副反応として誘引される逆シフト反応によるCO濃度の増加、および過度のメタン化反応による水素濃度の減少を回避するため、出口温度を適正に制御する必要が生じる。

したがって、CO除去器63の下流側出口温度を検知しながら、その上流側の冷却操作で反応部分の温度をコントロールすることが最も有効な温度制御方法である。ここでは、CO除去器63の出口の近傍に設けたCO除去温度検知器70の検知温度に基づいて、CO除去器63の上流側に設けたCO除去冷却器72の冷却量を増減することによって、CO除去器63の温度を適正に制御する。

この構成により、定常時は当然ながら、外乱などによって各反応器の温度が変化したときであっても、迅速な対応が可能であり、各反応器の温度を適正範囲内に制御することが可能である。また、水素の発生量を変化させるためには、原料燃料の供給量および水蒸気の供給量をまず変化させる。この場合であっても、加熱器67の加熱量を瞬間的に変化させるとともに、その後もそれぞれの反応器の検知温度に基づいて改質器61の下流側の冷却量をこまめに変化させることで、各反応器の温度を適正範囲内に保つことが可能である。

運転結果では、水素発生量を最大発生量から1/3の量に変化させた場合にも、逆に1/3の量から最大発生量に変化させた場合にも、各反応器の温度変化は30℃以内に制御可能である。このときの発生水素中のCO濃度は5～15ppmの範囲内であり、本実施の形態での構成および操作の有効性が確認された。

変成冷却器71およびCO除去冷却器72は数百度の部分で冷却することになるので、熱回収器として用いることもできる。その場合、回収した熱は原料などに伝熱して装置内に還流させれば、装置の熱効率を向上させることができる。すなわち、装置内に導入する流体、燃料（原料

燃料および燃焼燃料)、水または水蒸気、ならびに燃焼用空気などに対して回収熱を用いることができる。これらは、通常、室温またはそれに近い温度で装置内に導入させるので、上記冷却器で回収した熱と容易に熱交換をすることができる。

#### 実施の形態 9

図 8 は、本発明の発電装置において用いることのできるさらに別の水素生成器の概略構成図である。図 7 と重複する構成要素は同じ番号で示し、それら説明を省略する。図 8 に示す水素生成器の CO 低減器 6 4 においては、変成器 6 2 が第 1 変成器 6 2 a および第 2 変成器 6 2 b からなり、CO 除去器 6 3 が第 1 CO 除去器 6 3 a および第 2 CO 除去器 6 2 b からなる。すなわち、変成器 6 2 および CO 除去器 6 3 のいずれもが 2 段に構成されている。ここでは 2 段の構成としているが、必要に応じてさらに段数を増加させることも可能である。

この構成に応じて、変成冷却器 7 1 として第 1 変成冷却器 7 1 a および第 2 変成冷却器 7 1 b の 2 つを設け、変成温度検知器 6 9 として第 1 変成温度検知器 6 9 a および第 2 変成温度検知器 6 9 b の 2 つを設ける。さらに、CO 除去冷却器 7 2 として、第 1 CO 除去冷却器 7 2 a および第 2 CO 除去冷却器 7 2 b の 2 つを設け、CO 除去温度検知器 7 0 として第 1 CO 除去温度検知器 7 0 a および第 2 CO 除去温度検知器 7 0 b の 2 つを設ける。

この構成により、第 1 変成温度検知器 6 9 a の検知温度に基づいて第 1 変成冷却器 7 1 a の冷却量を増減させることができ、第 2 変成温度検知器 6 9 b の検知温度に基づいて第 2 変成冷却器 7 1 b の冷却量を増減させることができる。また、第 1 CO 除去温度検知器 7 0 a の検知温度に基づいて第 1 CO 除去冷却器 7 2 a の冷却量を増減させ、第 2 CO 除

去温度検知器 70b の検知温度に基づいて第 2 CO 除去冷却器 72b の冷却量を増減させることができる。これにより、水素生成器において、変成器 62 および CO 浄化器 63 の温度をより精密に制御することが可能となり、水素発生器の性能もより向上させることができる。

第 1 変成冷却器 71a、第 2 変成冷却器 71b、第 1 CO 除去冷却器 72a、および第 2 CO 除去冷却器 72b で熱を回収し、回収した熱を還流し、水素生成器の熱効率を向上させるのも可能である。

さらに本発明は、上述のような水素生成器を具備する発電装置の運転方法をも提供する。

すなわち、改質器、変成器、浄化器、前記改質器、変成器および浄化器を接続するガス流路ならびに生成ガス排出口からなり、原料燃料と水から水素リッチガス（生成ガス）を生成する水素生成器と、前記水素生成器からの生成ガスと酸化剤ガスを用いて発電を行う高分子電解質型燃料電池と、少なくとも前記改質器を加熱する燃焼器と、前記燃焼器への燃焼燃料の供給量を制御する流量制御器と、前記流量制御器と前記燃焼器を接続する連通路と、前記燃料電池の燃料極から排出される残余燃料ガスおよび／または前記水素生成器からの不完全生成ガスを前記連通路において前記燃焼燃料に合流させる合流部とを具備する発電装置の運転方法であって、前記燃焼器を作動させた後、前記改質器と変成器の間のガス流路の温度があらかじめ定めた下限値 1 に到達した時に、前記改質器に原料燃料および水を供給することを特徴とする発電装置の運転方法をも提供する。

この運転方法においては、前記下限値 1 が 100～400℃であるのが有効である。

また、前記改質器と変成器の間のガス流路の温度があらかじめ定めた上限値を超えないように、前記改質器と変成器との間に水を供給するの

が有効であり、前記上限値が250～500℃であるのが有効である。

さらに、前記浄化器の下流の温度があらかじめ定めた下限値2以上のときに、発電装置が正常な運転状態にあると判断するのが有効であり、前記下限値2が100～500℃であるのが有効である。

したがって、換言すれば、本発明は、原料燃料供給器と、水供給器と、空気供給器と、前記原料燃料と水とを反応させる改質触媒を具備する改質器と、前記改質触媒を加熱する加熱器と、一酸化炭素と水とを反応させる変成触媒を具備する変成器と、一酸化炭素を酸化する浄化触媒を具備する浄化器と、前記浄化器を通過した生成ガスを排出する生成ガス排出口と、前記原料燃料供給器、前記改質器、前記変成器、前記浄化器および前記生成ガス排出口とを連通するガス流路とを具備し、前記変成器と前記浄化器とを連通する前記ガス流路に前記空気供給器より空気を供給する水素生成器であって、前記改質器と前記変成器とを連通する前記ガス流路に第一温度検出器を設け、前記加熱器の動作を開始したのち、前記第一温度検出器の温度が予め定めた下限値に到達したとき、前記改質器に原料燃料と水との供給を開始することを特徴とする水素生成器に関する。

このとき、第一温度検出部の下限値が100～400℃であるのが望ましいのは、この温度よりも高温にすると炭素の析出が発生するからである。

また、改質器と変成器とを連通するガス流路に水注入口を設け、第一温度検出器の温度に上限値を定め、前記第一温度検出器の温度が前記上限値を超えないように、前記ガス流路に水を供給するのが好ましい。

このとき、第一温度検出器の温度の上限値が250～500℃であるのが望ましいのは、この温度より低いと下流側に水が溜まり、触媒を劣化させてしまうためである。

## 実施の形態 10

図9は、本発明の発電装置において用いることのできるさらに別の水素生成器の概略構成図である。図9は、水素生成器の要部の縦断面を示す。図9において、改質器81は水蒸気改質反応を行う改質触媒層81aを有する。改質触媒層81aには、白金系貴金属を用いて調製した触媒を用いた。加熱器82は、改質器81を加熱するものであり、ここでは火炎バーナーを用いた。変成器83は、変成触媒層83aを具備する。変成触媒層83aには、例えば少なくとも銅を成分として含む触媒を用いる。

浄化器84は、一酸化炭素の浄化し、浄化触媒として白金系酸化触媒層84aを具備する。原料燃料供給器85は、水蒸気改質反応のための炭化水素を主成分とする原料燃料を供給し、水供給器86は水を供給する。また、ガス流路87が、改質器81、変成器83および浄化器84を連通し、改質器81、変成器83および浄化器84の順でガスを流し、浄化器84は出口を有する。空気供給器88は、変成器83と浄化器84との間のガス流路87に空気を供給する。そして、第一温度検出器89は、改質器81通過後のガスの温度を検出するために改質器81と変成器83との間のガス流路87に設けられている。

つぎに、本実施の形態の水素生成器において、水素供給時の動作について説明する。加熱器82を作動させ、改質器81の改質触媒層81aを加熱する。改質器81の改質触媒層81aに、原料燃料である炭化水素成分を原料燃料供給器85から供給し、水を水供給器86から供給し、水蒸気改質反応を進行させる。第一温度検出器89で改質器81通過後のガス（改質ガス）の温度を測定する。このガスの温度について下限値を設け、測定温度が下限値を超したときに改質器81への原料および水



の供給を開始する。改質器 8 1 通過後のガスは、ガス流路 8 7 を通して変成器 8 3 に到達する。変成器 8 3 通過後のガス（変成ガス）は、ガス流路 8 7 より浄化器 8 4 に到達する。浄化器 8 4 通過後のガス（浄化ガス）は、ガス流路 8 7 より外部に排出される。このとき、空気供給器 8 8 より、変成器 8 3 と浄化器 8 4 の間のガス流路 8 7 において、変成器 8 3 通過後のガスに空気を供給する。

本実施の形態の水素生成器の目的は、水素を安定して発生させることである。そのためには、改質器、変成器、浄化器の各反応部を適切な温度で動作させることが必要となる。特に改質器は、水素生成の基本反応を進める部分であり、原料燃料および水の供給量、ならびに温度制御が重要である。そこで、原料燃料中の炭素原子が反応し二酸化炭素となる当量よりも酸素が不足しないように水を供給する。

また、原料燃料と水が反応するためには、少なくとも水が水蒸気の状態で存在することが必要となる。しかし、装置起動直後で改質器の温度が低い場合、水を供給しても十分に水蒸気として存在しないため反応は進行せず、かつ装置内に水が滞留する。仮に大量の水が滞留した場合、ガス流路を閉塞させる可能性もある。そこで、本発明では、改質器通過後のガスの温度を測定し、その温度に基づいて原料燃料および水を供給する。この構成により、水を十分に蒸発させ改質器の反応を効果的に行うことができる。

つぎに、本実施の形態における水素生成器の動作の例を説明する。まず、装置起動時には、加熱器を作動させて改質器の加熱を開始する。加熱器により改質器の改質触媒層を加熱することで、改質触媒層内に存在するガスの体積が膨張し、加熱されたガスがガス流路へと流れ込む。第一温度検出器では、改質触媒層通過後のガスの温度を測定する。本実施の形態では、第一温度検出器で改質器 8 1 通過後のガス温度が 1 0 0 ℃

を超えたときに改質器 8 1 への原料燃料および水の供給を開始する。

原料燃料である炭化水素成分としてメタンガスを用い、メタンガス 1 モルに対して 2 モル以上の水を付加して、改質器 8 1 の改質触媒層 8 1 a に供給する。本実施の形態では、第一温度検出器による温度値が 1 0 0 ℃ を超す値の場合、改質触媒層の温度も 1 0 0 ℃ 以上となり、供給した水が十分に蒸発できることが確認できる。なお、定常運転時は、第一温度測定器による温度が約 7 0 0 ℃ となるように加熱器 8 2 の加熱熱量を制御し、水蒸気改質反応を進行させればよい。

なお、原料燃料と水を供給する前に、窒素ガスなどの不活性ガスなどを改質器に供給してから改質器の加熱を開始することで、改質触媒層の温度をより正確に把握することができる。また、水供給の前に原料燃料供給を開始し、加熱により原料燃料を気化させることによって、窒素ガスなどの代用もできる。しかし、原料燃料のみを改質器に送った場合、改質器の温度により炭素析出が生じるため、なるべく速やかに水も供給する必要がある。

また、改質器通過後のガスの温度を測定し、その測定値を原料燃料および水の供給開始の判断基準としたり、直接改質触媒層の温度を測定し、その測定値を判断基準としてもよい。本実施の形態では、第一温度検出器の温度 1 0 0 ℃ を基準としたが、装置構成、原料種、および原料と水の供給割合などの運転条件に応じて適宜選択することができる。また、酸素を含む気体としては、酸素を含む気体であれば空気に限られるものではない。また、加熱器としても、改質触媒層を加熱できるものであれば、火炎バーナーに限られるものではない。

## 実施の形態 1 1

図 1 0 に、本発明の発電装置に用いることのできるさらに別の水素生

成器の概略構成図を示す。この水素生成器は、図 9 に示したものとほぼ同じ構成を有し、ほぼ同じ動作を行う。同じ構成要素の説明は省略する。

ここでは、水供給器 8 6 から、改質器 8 1 および変成器 8 3 の間のガス流路 8 7 に水供給路を設けるとともに、水供給路より下流側のガス流路 8 7 に第二温度検出器 9 0 を設けている。

本実施の形態の動作について示す。この水素生成器は上記実施の形態 1 0 のものとほぼ同じ動作をする。ここでは、さらに、第二温度検出器の温度が上限値を超さないように水供給器 8 6 より改質器 8 1 および変成器 8 3 の間のガス流路 8 7 に水を供給する。

水素生成器は、一般的に、ガス流れの上流側に位置する改質器の温度が最も高く、変成器および浄化器の順で温度が低下する。そこで、改質器からの熱、例えば改質ガスの保有する熱または改質器に設けた加熱器の余剰熱で、変成器および浄化器を順次加熱する。しかし、各反応器の最適反応温度が相違するため、最終的には各反応器の触媒反応に適した温度に制御する必要がある。

そこで、本実施の形態では、変成器に入るガスの温度を制御し、改質器通過後のガスに水を供給してガス温度を制御する。水を直接供給し、その蒸発潜熱および顕熱によりガスを冷却することで、空冷でガス温度を冷却する場合と比較して、冷却に必要な装置構成が小さくできるという利点がある。また、改質ガスに水を添加するため、一酸化炭素と水の変成反応の反応性をより向上させることができる。

つぎに、本実施の形態における水素発生器の動作の例を示す。変成器触媒層には、例えば銅と亜鉛を主成分とする触媒を用いる。この触媒の耐熱温度は 3 0 0 ℃であることから、第二温度検出器の温度の上限値を 3 0 0 ℃とする。水を改質ガスに直接供給することにより、空冷によって温度を調節する場合と比較して、温度調整の応答性を格段に向上させ

ることができる。また、温度制御に必要な装置の容積も約 1 / 1 0 とすることができる。

なお、鉄とクロムを主成分とする触媒を用いた場合、500℃が上限値となる。触媒の種類および耐熱性などの特性に応じてこの上限値を決める必要がある。また、第二温度検出器は、改質ガスのほか、変成触媒層の温度を直接測定し、その温度に基づいて水を供給してもよい。

## 実施の形態 1 2

図 1 1 に、本発明の発電装置において用いることのできるさらに別の水素生成器の概略構成図を示す。ここでは、浄化器 8 4 の下流側のガス流路 8 7 に第三温度検出器 9 1 を設ける。

つぎに、本実施の形態の動作について示す。装置起動時は実施の形態 1 0 と同じ動作をする。相違点は、第三温度検出器の温度に下限値を設け、第三温度検出器の温度が下限値を超したときに、水素生成器から水素の供給開始の可否を判断する点にある。

この水素生成器を、燃料電池、特に固体高分子電解質型燃料電池に水素を供給する装置として用いる場合、得られる水素を、そこに含まれる一酸化炭素を低減してから燃料電池に供給する必要がある。水素中の一酸化炭素の濃度は、赤外線を用いた分析機器などで測定することができる。しかし、分析機器により一酸化炭素濃度を測定し、装置の起動状態を判断することは、コストの上昇、および装置の大型化などの観点から好ましくない。

本発明では、浄化器の下流側のガス温度を測定するとともに、その下限値を設ける。そして、その温度が下限値を超すときに、供給すべき水素ガス中の一酸化炭素濃度が所定値以下に下がっていわゆる正常運転状態になったと判断し、外部機器への水素の供給を可能とする。

そして、この正常運転状態を示す表示手段、または、正常運転時に開通する生成ガス排出経路を生成ガス排出口に設けることで、水素ガスの被供給機器との燃料の連結を安全に制御することができる。

基本的に、浄化器を効果的に動作させれば、一酸化炭素濃度を低減することができる。浄化器に含まれる浄化触媒の一酸化炭素に対する浄化能は温度に依存する。そこで、一酸化炭素濃度の低減状況を、浄化器の下流のガス温度から判断する。例えば、浄化器の触媒として白金触媒を用いた場合、その触媒の一酸化炭素酸化特性は、浄化器の入口におけるガスの一酸化炭素濃度に依存する。そして、一酸化炭素濃度が高い場合、反応性が低下する。また、一酸化炭素および水素の酸化時に発生する熱の量は、基本的に、酸素と反応した一酸化炭素および水素の量によって決まる。浄化器の入口における一酸化炭素濃度が高い場合には反応性が低下する。そのため、発熱量は少なくなり、浄化器通過後のガスの温度はあまり上昇しない。

つぎに、変成器での変成反応が進行し、変成器の入口におけるガスの一酸化炭素濃度が低くなった場合、反応性が向上する。そのため、浄化器通過後のガスの温度が上昇する。この温度の上昇割合は、浄化器に供給する空気量が一定の場合にほぼ一定となる。したがって、そのガス温度を測定することで、一酸化炭素の減少量を想定することができる。よって、浄化器通過後のガス温度に下限値を設け、その温度に基づいて装置の運転状態が正常か否かを判断することができる。

つぎに、本実施の形態における水素生成器の動作の例を示す。浄化器の浄化触媒に白金触媒を用いる。本実施の形態の構成では、第三温度測定器 91 の温度が 100℃ 以上となった場合、浄化器 84 通過後のガス中の一酸化炭素濃度を 20 ppm 以下に安定的に低減できる。したがって、100℃ を下限値として水素生成器の起動状態を判断することが可

能である。なお、浄化器 8 4 通過後のガスの温度は、使用する触媒種、触媒の使用条件、および装置の構成などの要素によって基本的に相違するため、これらの要素に応じて前記下限値を決める必要がある。

また、浄化触媒層 8 4 a に、酸化性を有する触媒だけでなく、例えばルテニウム触媒などの少なくとも一酸化炭素をメタン化する触媒体を用いても同様の効果を得ることができる。また、本実施の形態においては原料の炭化水素成分としてメタンを用いる場合を説明したが、天然ガスもしくはLPGなどの炭化水素、メタノールなどのアルコール、またはナフサなどの、一般に水蒸気改質の原料として用いられているものも使用することができる。

さらに、本発明の発電装置においては、前記燃料電池の発電量の増減に対応して、前記燃料電池に供給する水素リッチガスの量を増減させた後、前記改質器に供給する原料燃料と水の量を増減させるのが有効である。

したがって、本発明は、原料燃料と水を反応させる改質触媒を具備する改質器と、前記改質触媒を加熱する加熱器と、前記改質器に前記原料燃料と水を供給する原料供給器とからなる水素生成器と、前記水素生成器が供給する燃料ガスと酸化剤ガスとで発電を行う燃料電池とを具備し、前記燃料電池が排出する水素を含有した排気ガス（残余燃料ガス）を前記加熱器に供給する発電装置であって、前記燃料電池の発電量の増加減少に対応し、前記燃料電池に供給する前記燃料ガスの供給量を増加減少させた後、前記改質器に供給する前記改質原料と水とを増加減少させることを特徴とする発電装置に関する。

したがって、改質触媒の温度を測定する温度検出器を設け、前記改質触媒の温度を測定し、前記温度にもとづいて加熱器の加熱量を調整することが有効である。

本発明の発電装置は、水素生成器を、少なくとも炭素原子を含む原料燃料と水とを反応させる改質触媒を具備する改質器と、燃焼燃料を燃焼させて改質触媒の温度を上昇させる加熱器と、改質器に原料燃料と水を供給する原料供給器で構成する。そして、その水素生成器から燃料電池に水素を供給するとともに、燃料電池からの水素を含む排気ガス（残余燃料ガス）を加熱器に供給し燃焼燃料とともに燃焼させる。このとき、燃料電池の発電量の増加または減少に対応させて燃料電池での水素消費量を増加あるいは減少させた後、改質器に供給する原料燃料と水を増加または減少させる。

また、改質器に改質触媒の温度を測定する温度検出器を設けるとともに、温度検出器の温度に上限値および下限値を設け、温度検出器の温度に基づいて加熱器での燃料燃焼量を調整する。

上記方法により、燃料電池を含む従来の発電装置における問題点を解決することができる。具体的には、水素供給量変化時の水素生成器での温度を極力安定化させ、燃料電池での発電量変化に対応することができる。以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

### 実施の形態 1 3

図 1 2 は、本発明の発電装置の概略構成図である。図 1 2 において、改質器 1 0 1 は水蒸気改質反応を行う。水供給器 1 0 2 は改質器 1 0 1 へ水を供給し、原料燃料供給器 1 0 3 は、改質器 1 0 1 へ原料燃料となる炭化水素ガスを供給する。加熱器 1 0 4 は改質器 1 0 1 を加熱するもので、例えば火炎バーナーを用いることができる。燃焼燃料供給器 1 0 5 は、加熱器 1 0 4 に可燃性燃料を供給する。また、変成器 1 0 6 は銅と亜鉛を主成分とした変成触媒を具備し、ガス流路 1 0 7 を経て改質器 1 0 1 から水蒸気改質により得られるガス（改質ガス）が供給され

る。

また、温度測定器 108 は、改質ガスの温度を測定する。浄化器 109 は、浄化触媒として白金系酸化触媒を具備し、一酸化炭素を酸化によって浄化する。変成器 106 を通過したガス（変成ガス）をガス流路 110 を経て浄化器 109 に供給する。空気供給器 111 は、ガス流路 110 に設けられ、浄化器 109 に送る変成ガスに空気を混合する。

上述のように、水素生成器は、改質器 101、変成器 106、浄化器 109 およびその他の構成要素で構成される。ガス流路 112 を経て、高分子電解質型燃料電池 113 からなる発電器に水素ガスを供給する。また、燃料電池 113 において使用されなかった水素を含む排ガス（残余燃料ガス）は、排ガス経路 114 を通って加熱器 104 に供給される。

ここで、図 13 は、改質器 101 の要部をより具体的に示す概略縦断面図である。水供給器（図示せず。）から供給される水は蒸発器 115 によって気化する。また、白金系触媒からなる改質触媒層 117 を改質触媒部 116 に設け、原料燃料供給器 103 から供給される原料燃料と水蒸発部からの水蒸気とを反応させる。加熱器 104 により、改質触媒部 116 および蒸発器 115 が加熱される。

つぎに、本実施の形態の発電装置の水素供給時の装置動作について説明する。まず、加熱器 104 を作動させ、改質器 101 の改質触媒部 116 を加熱する。ついで、原料燃料であるメタンガスを原料燃料供給器 103 から、メタンガス 1 モルに対して 2 モル以上の量の水を水供給器 102 から、改質器 101 の改質触媒部 116 に供給する。改質触媒層 117 での反応を十分に進行させるため、温度測定器 108 の温度が約 700℃となるように上限値を設け、加熱器 104 で燃焼する燃料の量を制御し、水蒸気改質反応を行った。

変成器 106 は、改質ガス中の一酸化炭素と水とを反応させるため、



銅－亜鉛系触媒を具備する。変成器 106 は、250～300℃の温度範囲で動作させる。変成器 106 を通過したガス（変成ガス）に、一酸化炭素量の約 2 倍の酸素量を含む空気を空気供給器 111 から供給し、得られる混合ガスを浄化器 109 に送る。ここでの一酸化炭素の量は、あらかじめ同じ条件で発電装置を運転して測定して決定すればよい。浄化器 109 は、酸化反応に寄与する白金系酸化触媒を具備し、変成ガス中の一酸化炭素を 20 ppm 以下に低減させる。

つぎに、水素生成器で生成した水素リッチガスを、発電部である高分子電解質型燃料電池 113 に供給し、発電量を定格で 1 kW として運転する。ここで、水素リッチガスは二酸化炭素などの発電に利用できないガスを含むため、燃料電池での水素消費を 100% にすることは困難である。通常、安定して発電を行う場合、供給した水素の利用率を 60～80% と想定して発電装置を運転する。その結果、燃料電池 113 から水素を含むガスが残余燃料ガスとして常時排気される。そこで、本発明の発電装置は、この残余燃料ガスを水素生成器の加熱器における燃焼燃料の一部として利用する。つまり、燃料電池が排出する排ガスは、水素を含有したものであり、これを排ガス経路 114 を通して加熱器 104 に供給し、燃焼燃料とともに燃焼させる。このとき、温度測定器 108 の温度が約 700℃となるように上限値を設け、加熱器 104 の加熱量を制御する。

燃料電池では、発電量に応じて水素が消費される。発電量が変化した場合、水素生成器から供給される水素量を変化させる必要がある。しかし、急激に水素生成器からの水素供給量を変化させると、水素生成器での温度バランスがくずれ、水素を安定的に供給することができなくなる。そこで、本発明では、発電量の増加および減少に対応して、まず消費する水素量を増加および減少させる。これにより、発電量を速やかに変化

させることができる。

このようにすると、発電量を変化させても水素生成器でのガス生成量自体は変化しないため、水素生成器での温度バランスがくずれることがなく、水素を安定的に供給することができる。また、燃料電池から加熱器に戻る水素量が増加するため、加熱器での燃焼量は変化する。この燃焼量の変化は、加熱器に供給する燃焼燃料の量を調整することによって補うことができる。この操作の後、発電量の変化に応じて原料燃料および水の供給量を、水素生成器の水素供給能力範囲で変化させることで、最終的に発電に適した水素量に応じた操作を行う。以上の操作により、水素供給量が増加したときの水素生成器での温度を極力安定化させ、燃料電池での発電量を変化させることができる。

つぎに、上記の発電装置の動作例を示す。ここでは、水素利用率は供給水素量の約70%とし、定格1kWの発電を想定して運転する。この状態から発電量を増加および減少させる動作を行う。まず、1kWから0.5kWに発電量を減少させた場合について説明する。発電量は、燃料電池での水素利用率を70%から減少させることで制御する。このときの燃料電池からの残余燃料ガスは、加熱器で燃焼させ、加熱器の燃焼量は燃焼燃料の供給量を調整することで制御する。水素供給量を一定にして発電量を低下させる場合、水素利用率に余裕ができるため、発電状態には何ら問題がない。しかし、発電量を大幅に減少させたとき、加熱器に戻る水素量が増加し、加熱器が過剰に燃焼する場合がある。発電量を減少させる場合でも、水素利用率を減少させた後、発電量に応じて原料燃料および水の供給量を減少させることが必要となる。

つぎに、発電量を増加させるための動作として、1kWから1.3kWに発電量を増加させた場合について説明する。発電量は、燃料電池での水素利用率を70%から増加させることで制御する。しかし、

瞬時の発電量の変化には対応できるが、水素利用率が増加するためそのままの状態では連続して安定して発電することができない。そこで、発電量に応じた量の水素を供給できるように、原料燃料および水の供給量を増加させる。この操作により、発電が不安定になることなく、発電量を変化させることができる。このとき、水素生成器での温度バランスを崩さないように原料燃料および水を供給する必要がある。

一方、発電量に対応して瞬間的に水素供給量を増加させた場合、水素生成器での温度バランスがくずれ、水素生成器の出口におけるガスの一酸化炭素濃度が20ppmを上回り、発電が不安定な状態となる。なお、残念ながら水素利用率の増加には限界があるため、瞬間に増加できる発電量には限界がある。そこで、大幅に発電量を増加させるためには、まず水素利用率の限界まで発電量を増加させる。そして、水素供給量を増加させた後、発電量を再び増加させることが必要である。

なお、発電量を定格1kWとしたが、発電量自体は規定しない。また、温度測定器108の温度の上限値を700℃に設定することにより、加熱器での残余燃料ガスと燃焼燃料との燃焼量を制御し、改質触媒層117の温度を制御する。前記上限値は700℃に限定されるものではなく、使用する触媒種および装置の構成要素などによって適宜決定する必要がある。また、加熱器としては、改質触媒を加熱できるものであれば、火炎バーナー以外のものも用いることが可能である。燃焼方法も特に限定はない。また、原料燃料の炭化水素成分としては、メタンのほか、天然ガスもしくはLPGなどの炭化水素、メタノールなどのアルコール、またはナフサなどの、一般に水蒸気改質の原料として用いられているものを用いることができる。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、燃焼燃料用の流量制御器の下流側の圧力変化を前記流量制御器に導く導圧管を設けているので、合流部に混入される燃焼燃料ガス量が増加または減少しても、燃焼器の燃焼状態を安定に維持することができ、燃料極および／または水素生成器からのオフガスを外部に排出することなく燃焼部に供給することができる。オフガスが外部に排出されないので、水素を含んだ可燃性のガスが発火する可能性を無くすことができ、発電装置の運転効率を向上させることができる。

また、合流部と導圧管との間に開閉弁を設けることにより、運転停止時に開閉弁を閉止し、合流部と、導圧管および流量制御器とを遮断することができるので、導圧管および流量制御器へのオフガスの拡散を無くすことができる。そして、オフガス中に含まれる水蒸気による結露水が生じることを防止できるので、運転の停止と再開を繰り返しても燃焼器の燃焼状態を安定にできる。

また、本発明によれば、改質器、変成器、浄化器、生成ガス排出口およびガス流路の少なくとも一カ所中に凝縮水排出口を設けることにより、運転開始後短時間で運転を停止しその後再運転を行う場合などに、ガス流路中にたまる凝縮水を抜くことができ、浄化器の触媒活性温度に到達するまでの時間、すなわち燃料電池の起動時間を短縮することができる。

また、凝縮水排出口部に開閉弁を設けることにより、開閉動作を容易に行うことができ、開閉弁の開動作を運転開始時および再運転開始時の一定時間に行うことにより、凝縮水がなくなったにもかかわらず、開閉弁が開き放しになり生成途中の水素リッチガスが排出してしまうことを防ぐことができる。

さらに、開閉弁の動作を、運転開始前および再運転開始前に行う不活性ガスによる水素生成器のガス流路内のパージ運転に同期させることにより、運転開始および再運転開始前に確実にガス流路内の凝縮水を凝縮

水排出口から排出することができる。

加えて、高分子電解質型燃料電池から排出されるガスから回収した凝縮水回収部に、凝縮水排出口から排出される排出水を導入することにより、排出水を外部に垂れ流すことなく回収することができる。このとき、凝縮水回収部よりも凝縮水排出口を上部に構成することにより、重力で水の流れが生じ、凝縮水回収部へ回収しやすい。

さらに、本発明によれば、水素生成器において、触媒反応を利用した改質器、CO低減器（変成器およびCO除去器）の下流側近傍に温度検知器を設置し、改質器においてはその温度検知器の検知温度に基づいて改質器の加熱量を増減することにより、また、CO除去器においてはその検知温度に基づいてその上流側に設けた冷却器の冷却量を増減することにより、各反応器の適正な温度制御を可能となり、確実に信頼性の高いガスの生成が可能である。

また、本発明によれば、改質器の反応を効果的に進行させ、かつ水素生成器内に水が滞留する事態を防止することができる。また、冷却に必要な装置構成を小さくし、一酸化炭素と水の変成反応の反応性をより向上させることができる。さらに、起動時の改質器の反応性確保、定常時の変成器の動作性向上および水素生成装置の起動状態判断を、比較的単純な構成で行うことができる。

さらに、本発明によれば、水素生成器において、改質器に改質触媒の温度を測定する温度検出器を設け、温度検出器の温度に上限値および下限値を設け、温度検出器の温度に基づいて加熱器の燃料燃焼量を調整することにより、燃料電池の発電量を迅速に変化させることができる。また、発電量の変化に伴って水素生成器での温度バランスが崩れることがないため、発電量変化時も安定して発電させることが可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. 改質器、変成器、浄化器、前記改質器、前記変成器および前記浄化器を接続するガス流路ならびに生成ガス排出口からなる水素生成器と、前記水素生成器からの生成ガスと酸化剤ガスを用いて発電を行う高分子電解質型燃料電池と、少なくとも前記改質器を加熱する燃焼器と、前記燃焼器への燃焼燃料の供給量を制御する流量制御器と、前記流量制御器と前記燃焼器を接続する連通路と、前記燃料電池の燃料極から排出される残余燃料ガスおよび／または前記水素生成器からの不完全生成ガスを前記連通路において前記燃焼燃料に合流させる合流部とを具備し、

さらに、前記合流部と前記流量制御器の間の圧力を前記流量制御器に伝達する導圧管を具備し、前記流量制御器が前記圧力に基づいて燃焼燃料の供給量を制御することを特徴とする発電装置。

2. 前記流量制御器が、前記合流部と前記流量制御器の間の圧力によって可動する弁からなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の発電装置。

3. 前記水素生成器が凝縮水用排水口を具備することを特徴とする請求の範囲第1項記載の発電装置。

4. 前記水素生成器が、前記改質器、前記変成器、前記浄化器、前記ガス流路および生成ガス排出口よりなる群から選択される少なくとも1種に凝縮水用排水口を具備することを特徴とする請求の範囲第3項記載の発電装置。

5. 前記凝縮水用排水口が開閉弁を具備することを特徴とする請求の範囲第3項記載の発電装置。

6. 前記変成器および浄化器がそれぞれ冷却器および温度検知器を具備することを特徴とする請求の範囲第1項記載の発電装置。

7. 前記変成器および浄化器の少なくとも一方が他段構造を有しており、各段ごとに冷却器および温度検知器を具備することを特徴とする請求の範囲第6項記載の発電装置。

8. 改質器、変成器、浄化器、前記改質器、前記変成器および前記浄化器を接続するガス流路ならびに生成ガス排出口からなる水素生成器と、前記水素生成器からの生成ガスと酸化剤ガスを用いて発電を行う高分子電解質型燃料電池と、少なくとも前記改質器を加熱する燃焼器と、前記燃焼器への燃焼燃料の供給量を制御する流量制御器と、前記流量制御器と前記燃焼器を接続する連通路と、前記燃料電池の燃料極から排出される残余燃料ガスおよび／または前記水素生成器からの不完全生成ガスを前記連通路において前記燃焼燃料に合流させる合流部とを具備する発電装置の運転方法であって、

前記燃焼器を作動させた後、前記改質器と変成器の間のガス流路の温度があらかじめ定めた下限値1に到達した時に、前記改質器に原料燃料および水を供給することを特徴とする発電装置の運転方法。

9. 前記下限値1が100～400℃であることを特徴とする請求の範囲第8項記載の発電装置の運転方法。

10. 前記改質器と変成器の間のガス流路の温度があらかじめ定めた上限値を超えないように、前記改質器と変成器との間に水を供給することを特徴とする請求の範囲第8項記載の発電装置の運転方法。

11. 前記上限値が250～500℃であることを特徴とする請求の範囲第10項記載の発電装置の運転方法。

12. 前記浄化器の下流の温度があらかじめ定めた下限値2以上のときに、発電装置が正常な運転状態にあると判断することを特徴とする請求の範囲第8項記載の発電装置の運転方法。

13. 前記下限値2が100～500℃であることを特徴とする請求の

範囲第 1 2 項記載の発電装置の運転方法。

1 4. 前記燃焼器による加熱によって前記改質器の温度を制御し、冷却することによって前記変成器および前記浄化器の温度を制御することを特徴とする請求の範囲第 8 項記載の発電装置の運転方法。

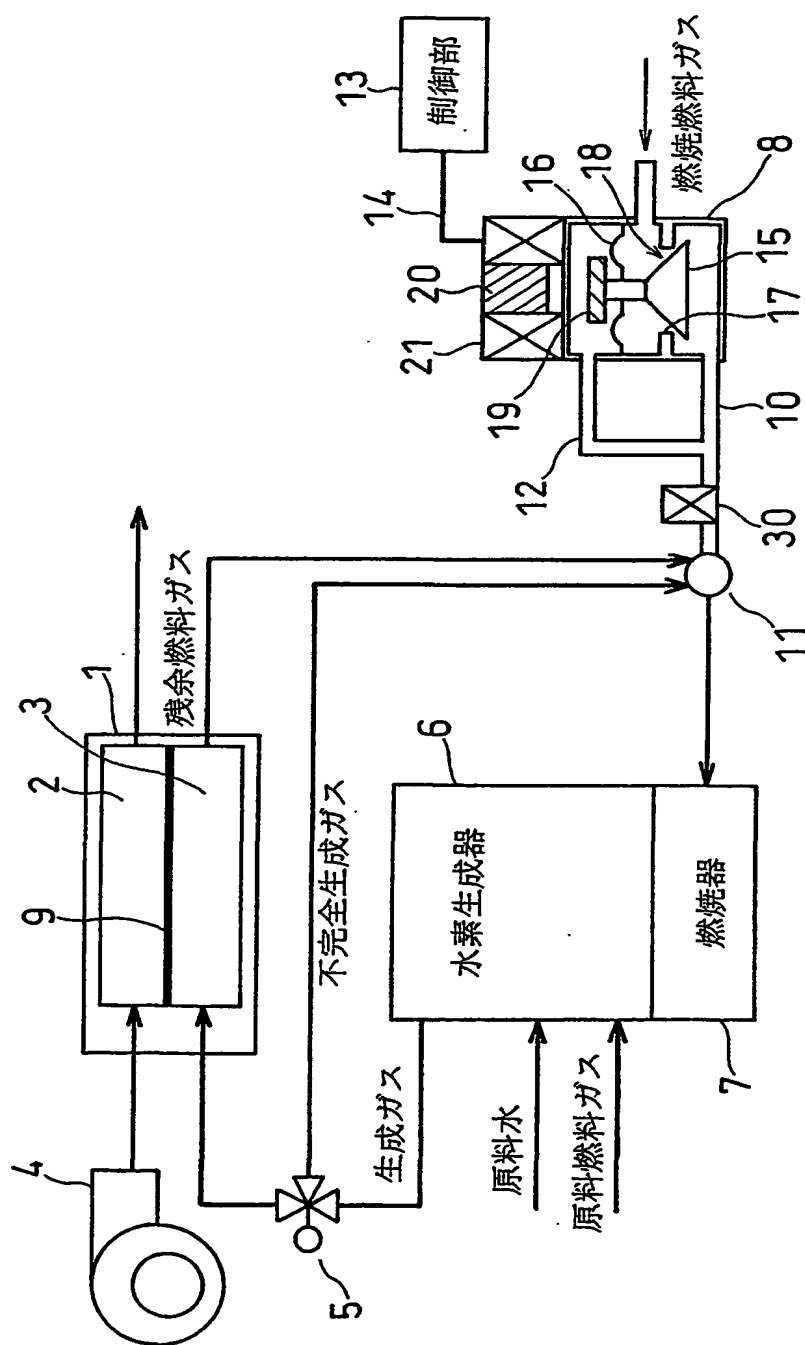
1 5. 前記燃料電池の発電量の増減に対応して、前記燃料電池に供給する生成ガスの量を増減させた後、前記改質器に供給する原料燃料と水の量を増減させることを特徴とする請求の範囲第 8 項記載の発電装置の運転方法。







FIG. 2





/

.

.

.

.

/

FIG. 3

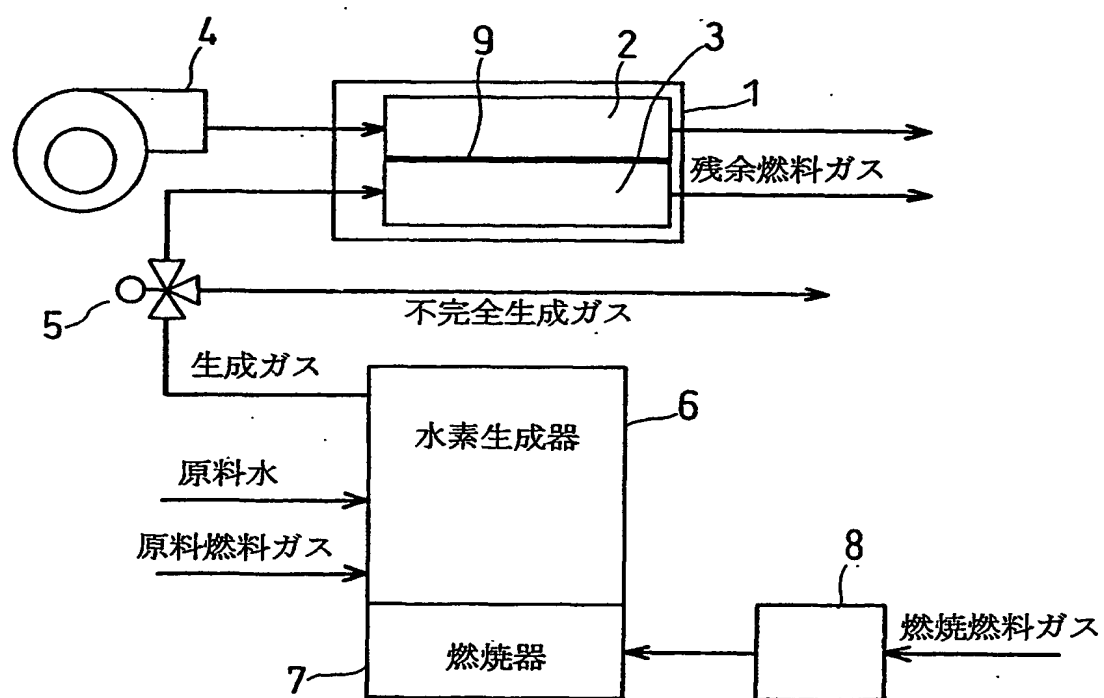




FIG. 4

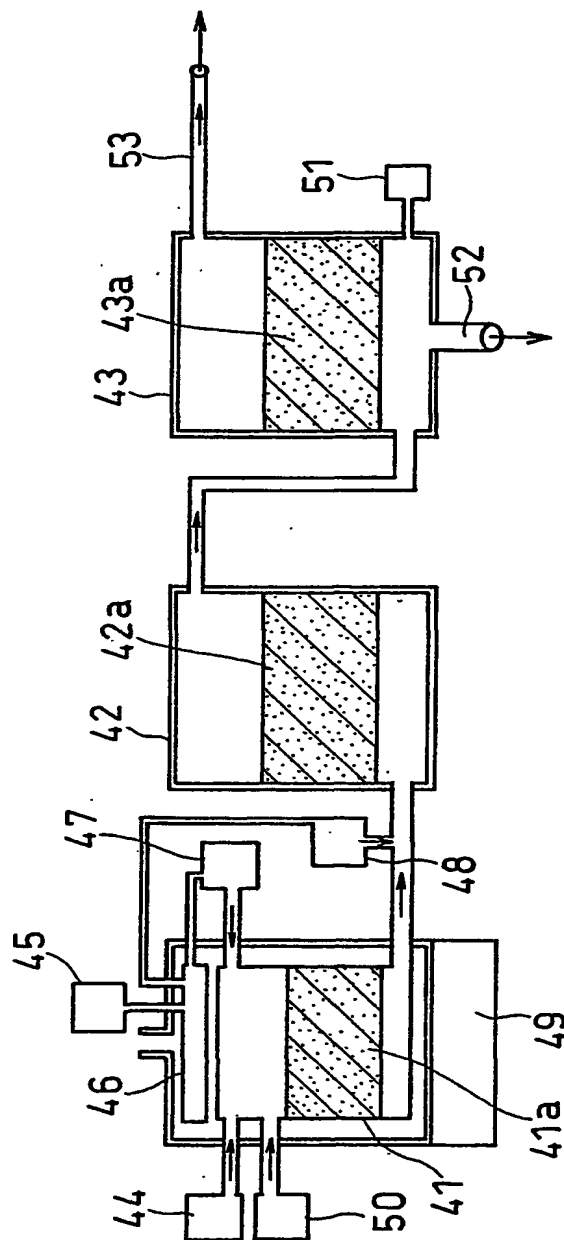






FIG. 5

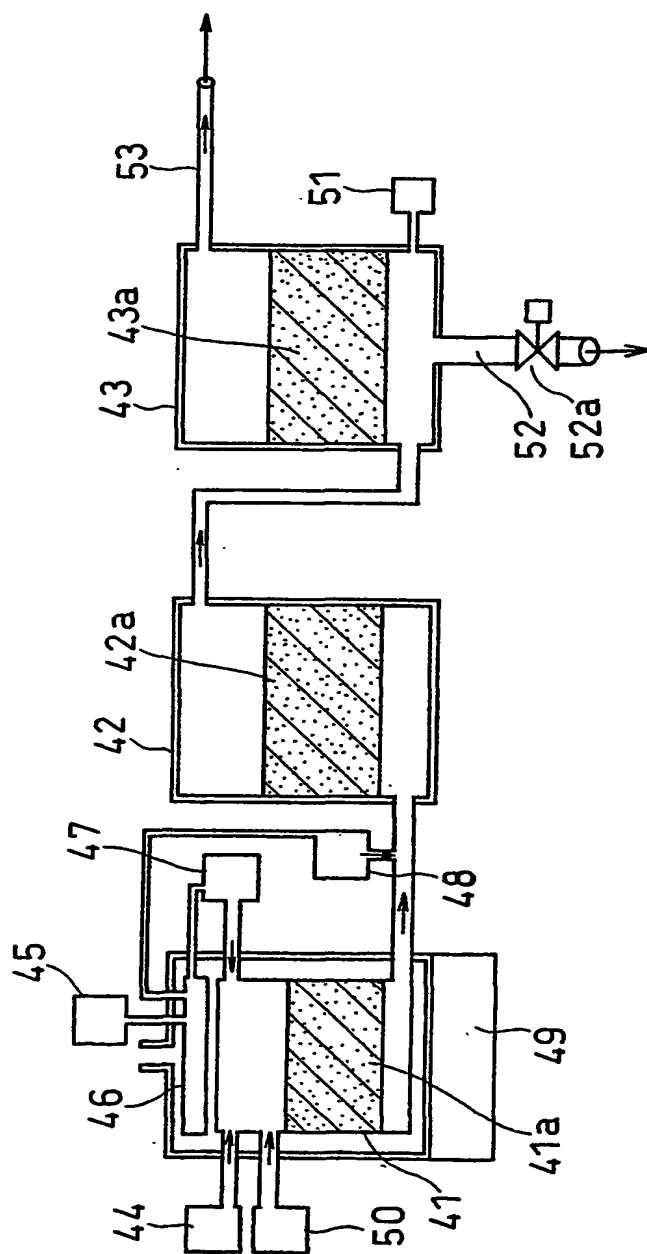




FIG. 6

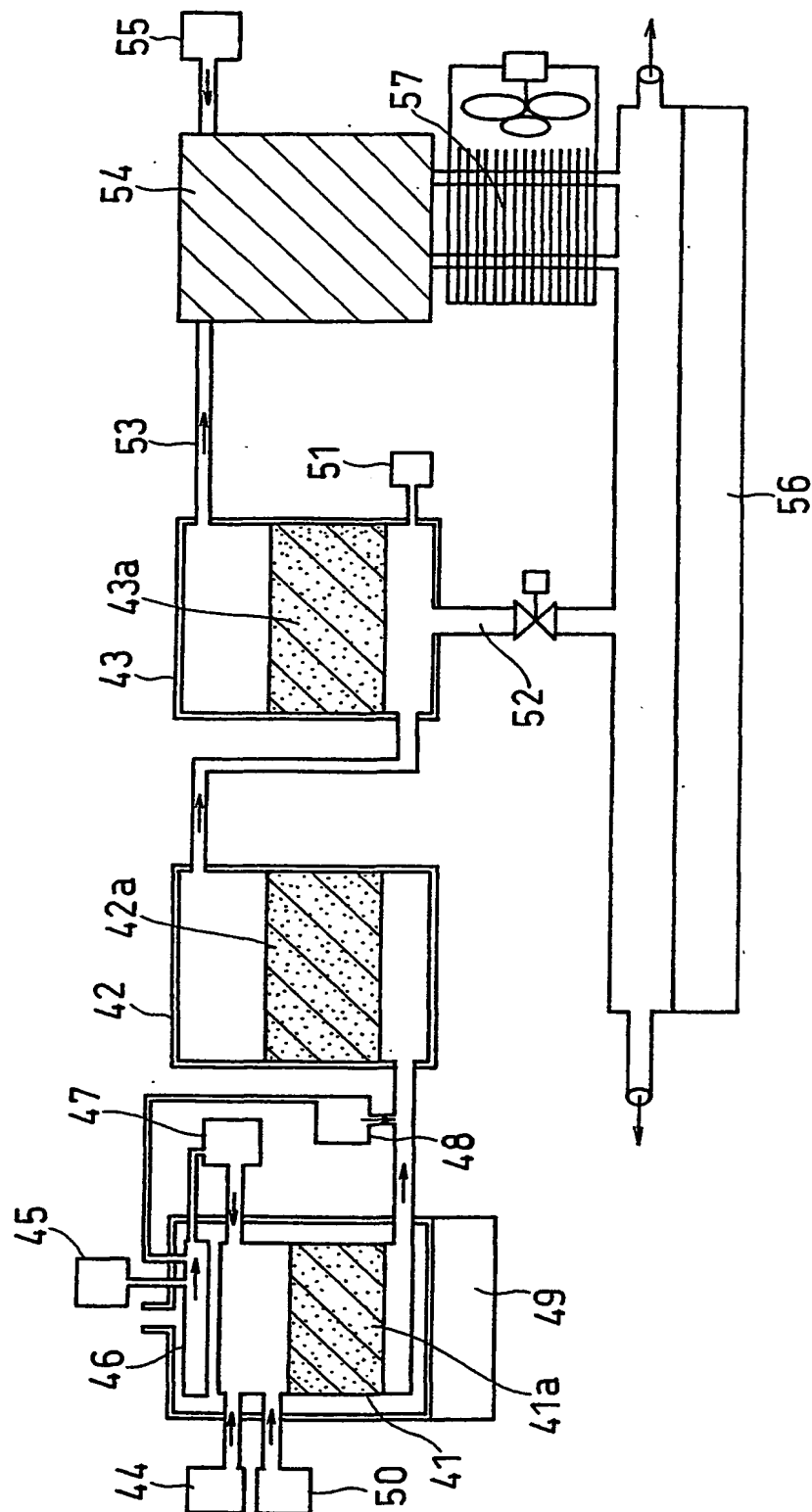




FIG. 7

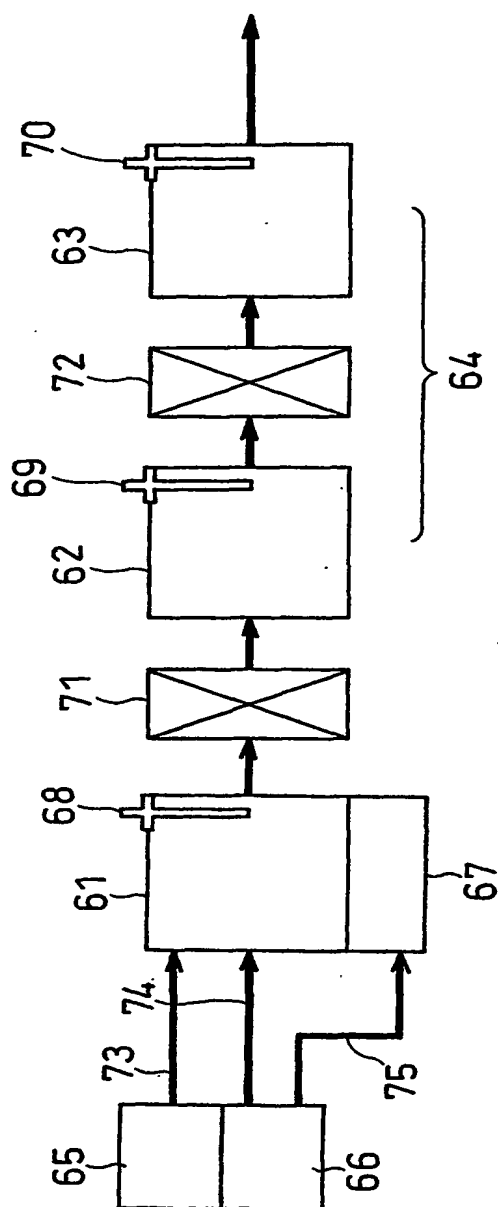
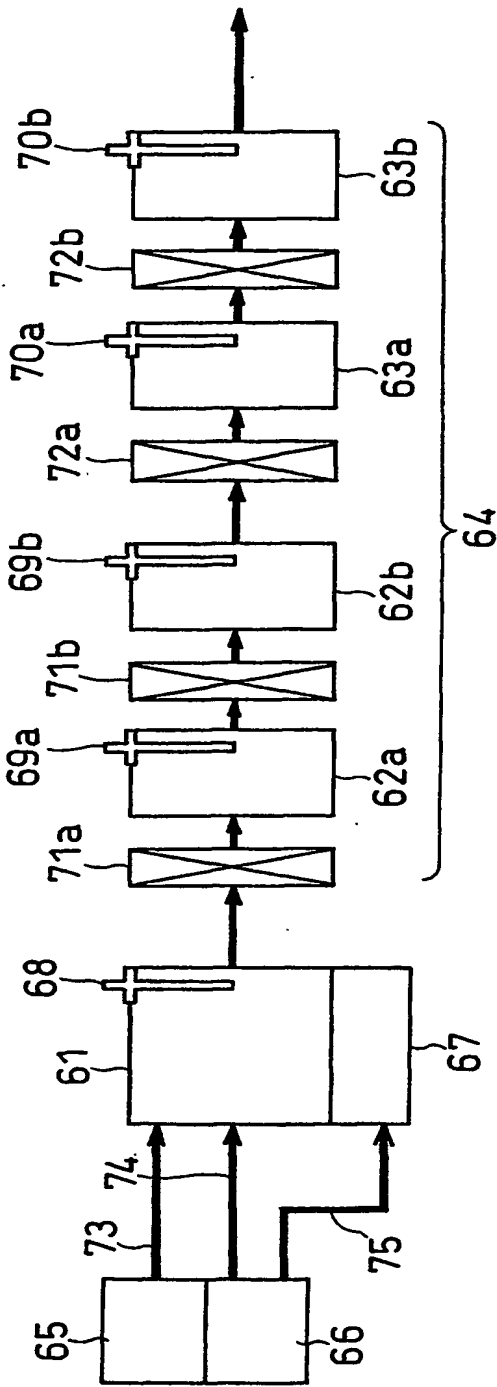




FIG. 8







9/12

FIG. 9

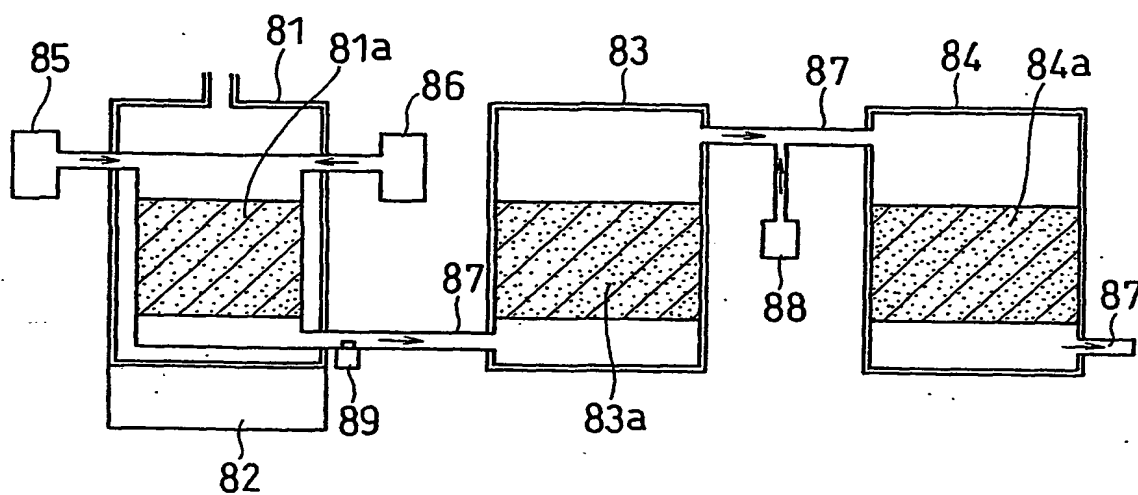
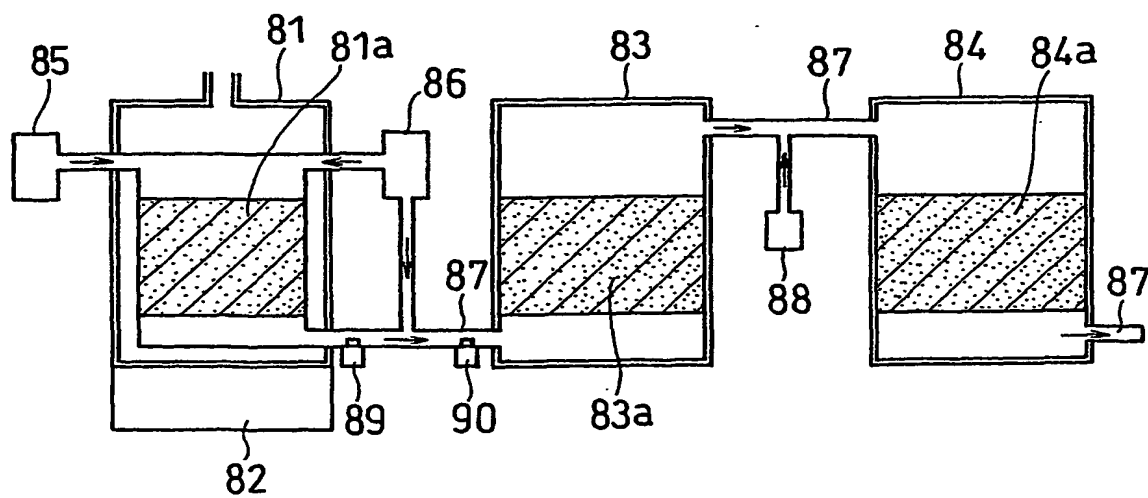


FIG. 10





7

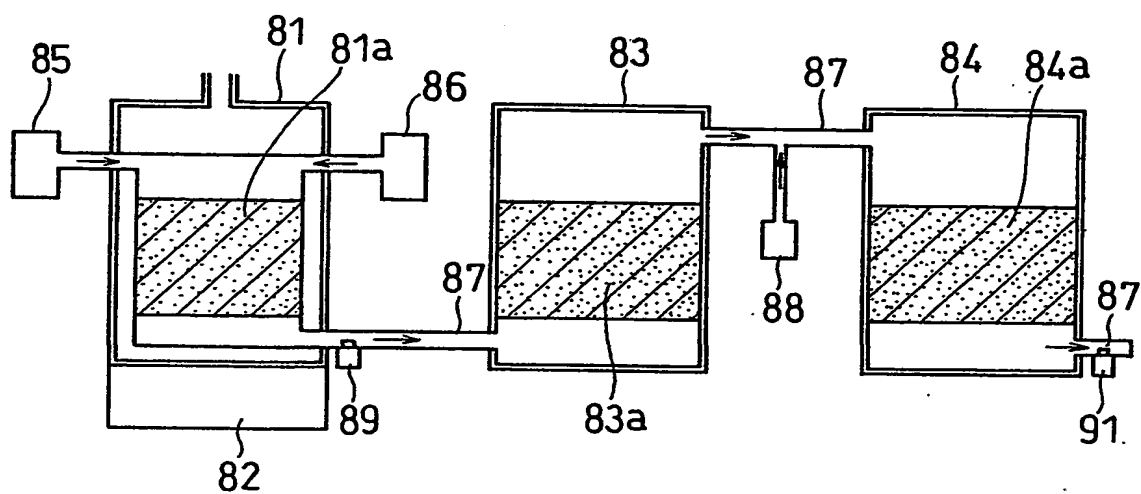
8

9

10

10/12

FIG. 11





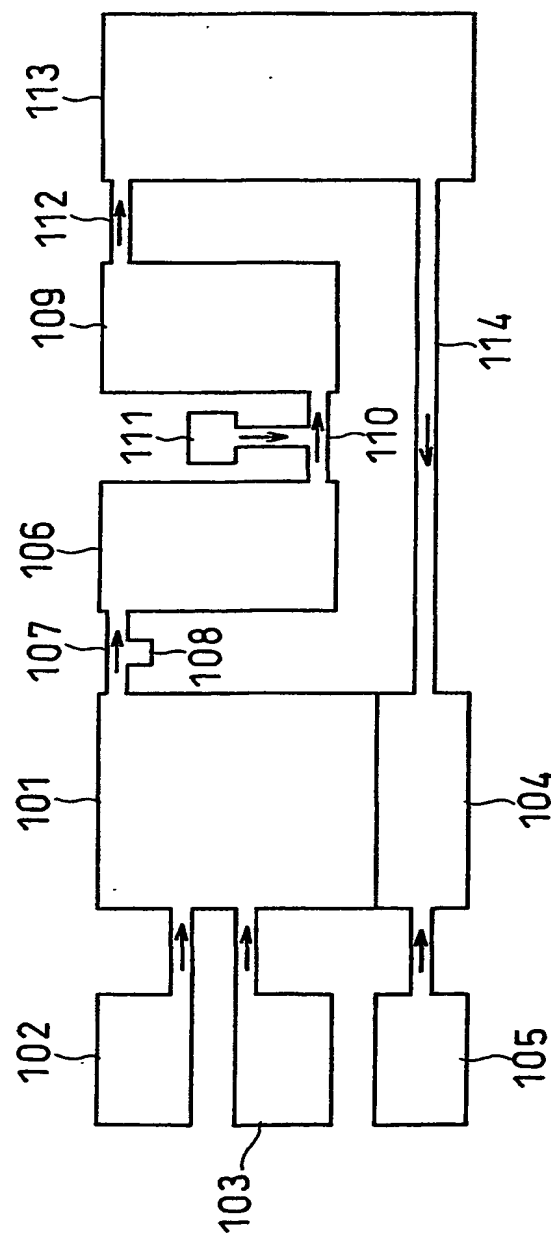
1

2

3

4

FIG.12





7

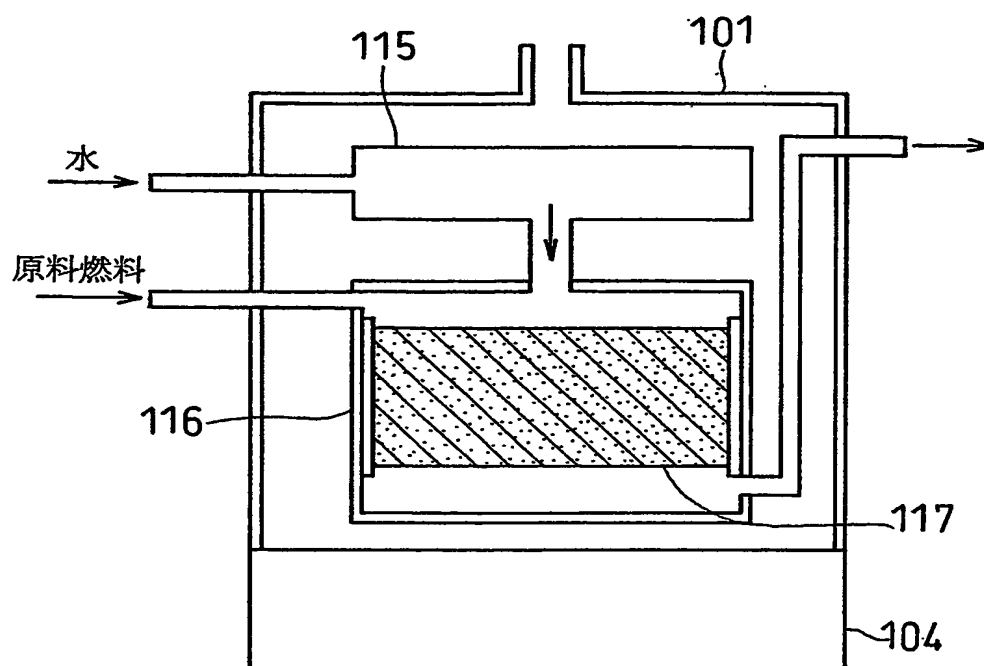
8

9

10

11

FIG.13





7

8

9

10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09363

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 8/04, H01M 8/10, C01B 3/32, C01B 3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 8/04, H01M 8/10, C01B 3/32, C01B 3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS  
 DIALOG (WPI/L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 57-212779, A (The Kansai Electric Power Co., Inc., JGC Corporation, Fuji Electric Co., Ltd.), 27 December, 1982 (27.12.82), Claims; page 3, upper left column, line 1 to page 4, lower right column, line 12; Figs. 1 to 2 (Family: none)	8~11 1~7, 12~15
Y	JP, 11-149931, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 June, 1999 (02.06.99), Claims; Par. Nos. [0001] to [0044]; Figs. 1 to 5 (Family: none)	8~11
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No.187025/1986 (Laid-open No.91165/1988) (Fuji Electric Co., Ltd.), 13 June, 1988 (13.06.88) (Family: none)	1~2
A	JP, 11-250927, A (Tokyo Gas K.K., Osaka Gas Co., Ltd., Toho Gas Co., Ltd., Fuji Electric Co., Ltd.), 17 September, 1999 (17.09.99) (Family: none)	3~5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 05 April, 2001 (05.04.01)

Date of mailing of the international search report  
 17 April, 2001 (17.04.01)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09363

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-119602, A (Kabushiki Kaisha Aqueous Research), 14 May, 1996 (14.05.96) (Family: none)	6~7, 14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 8/04, H01M 8/10, C01B 3/32, C01B 3/38

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 8/04, H01M 8/10, C01B 3/32, C01B 3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

DIALOG (WPI/L)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 57-212779, A (関西電力株式会社&日揮株式会社&富士電機製造株式会社), 27. 12月. 1982 (27. 12. 82), 特許請求の範囲、第3頁左上欄第1行~第第4頁右下欄第12行、及び、第1~2図 (ファミリーなし)	8~11 1~7, 12~ 15
Y	JP, 11-149931, A (三洋電機株式会社), 2. 6月. 1999 (02. 06. 99), 特許請求の範囲、【0001】~【0044】、及び、【図1】~【図5】 (ファミリーなし)	8~11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 04. 01

国際調査報告の発送日

17.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	日本国実用新案登録出願 61-187025 号 (日本国実用新案登録出願公開 63-91165 号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (富士電機株式会社), 13. 6 月. 1988 (13. 06. 88) (ファミリーなし)	1~2
A	JP, 11-250927, A (東京瓦斯株式会社&大阪瓦斯株式会社&東邦瓦斯株式会社&富士電機株式会社), 17. 9 月. 1999 (17. 09. 99) (ファミリーなし)	3~5
A	JP, 8-119602, A (株式会社エクス・リサーチ), 14. 5 月. 1996 (14. 05. 96) (ファミリーなし)	6~7, 14